

УДК 541.49+541.64

**О. О. Кюсе, С. М. Савін, І. Й. Сейфулліна, О. Е. Марцинко,
О. А. Чебаненко**

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, кафедра неорганічної хімії та хімічної освіти, вул. Дворянська 2, Одеса, 65082, Україна
email: mazur.olesya@gmail.com

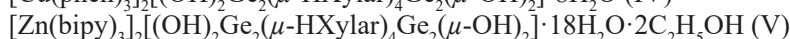
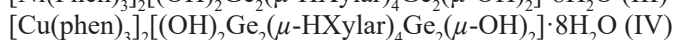
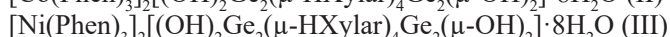
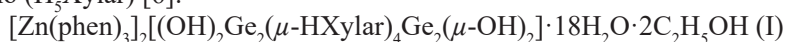
ВПЛИВ БІМЕТАЛІЧНИХ КОМПЛЕКСІВ ГЕРМАНІЮ (IV) ЯК МОДИФІКАТОРІВ НЕНАСИЧЕНОГО ОЛІГОЕСТЕРУ НА КІНЕТИКУ ЙОГО КОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ З МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

Досліджено можливість використання ряду біметалічних комплексів германію (IV) – цинку/кобальту (II)/нікелю(II)/купруму(II) з гідроксокарбонowymi кислотами як модифікаторів ненасиченого олігоестеру у процесах його кополімеризації з метилметакрилатом. Модифікація була проведена шляхом додавання відповідного комплексу в реакційну суміш при поліконденсації малеїнового і фталевого ангідриду з етиленгліколем при 175 °С. Кінетику кополімеризації на початкових стадіях вивчали методом дилатометрії при температурах від 50 °С до 60 °С. Показано, що модифікований поліглікольмалеїнатфталат вивченими комплексами, дозволяє помітно підвищити швидкість і знизити температурний коефіцієнт реакції при його кополімеризації з метилметакрилатом. Доведено переваги досліджених координаційних сполук як модифікаторів в порівнянні з немодифікованими системами та з 1,10-фенантроліном. Запропоновані методики можуть бути використані для поліпшення характеристик напівфабрикатів при промисловому отриманні кополімерних продуктів без істотної зміни технологічного процесу.

Ключові слова: поліконденсація, кополімеризація, подвійні комплексні сполуки германію (V) з 3d-металами, 1,10-фенантролін, 2,2'-біпіридин.

Для отримання сучасних термореактивних полімерних матеріалів з покращеними експлуатаційними характеристиками зручним способом є хімічна модифікація ненасичених олігомерів та їх подальша кополімеризація з вініловими мономерами в блоці [1]. Раніше, у якості модифікаторів поліглікольмалеїнатфталату (ПГМФ), були досліджені бісцитратогерманати (IV) з комплексними 1,10-фенантроліновими катіонами 3d-металів: $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CuCl}(\text{phen})_2][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і показано, що навіть при незначному їх додаванні в якості модифікаторів, спостерігається зміна швидкості та глибини поліконденсації (ПК) і швидкості кополімеризації отриманого олігомеру з вініловими мономерами. Суттєвою перевагою вивчених модифікаторів є те, що їх можна використовувати при температурі 30 °С, при якій кополімеризація з немодифікованим ПГМФ не проходить. При цьому комплекс $[\text{Co}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ суттєво прискорює кополімеризацію з триетиленглікольдиметилметакрилатом [2, 3]. З урахуванням того, що процес ПК проходить при температурі 175–220 °С, активатор має бути достатньо термостійким. До таких активаторів якраз відносяться біметалеві комплекси германію(IV). Германійвмісні кополімерні системи можуть бути використані для отримання спеціальних мікродобрив пролонгованої дії, а також для незабарвлених оптично прозорих кополімерів [4].

В роботі [5] були вивчені в якості модифікаторів комплекси германію (IV): $\text{H}_2[\text{GeMal}_2]$, $\text{H}[\text{GeTart}]$, $\text{H}_2[\text{GeHCitr}_2]$ на основі лимонної (H_4Citr), винної (H_4Tart) та яблучної (H_3Mal) кислоти, молекули яких відрізняються чисельністю гідроксильних груп. Показано, що комплекси на основі яблучної кислоти суттєво підвищують швидкість та глибину ПК. Для перевірки впливу кількості гідроксильних груп в молекулах лігандів на ефективність модифікації ПГМФ доцільно провести дослідження на прикладі комплексів з тригідроксикарбоною ксиларовою кислотою (H_3Xylar) [6]:



Зважаючи на те, що до складу наведених сполук як ліганди входять 1,10-фенантролін (phen) та 2,2'-біпіридин (bipy), окремо було сплановано проведення кополімеризації в присутності цих модифікаторів, які, як відомо [6, 7], проявляють самостійно активуючу та біоцидну дію.

Таким чином, була сформульована мета даної роботи: отримати м-ПГМФ, що модифікований наведеними комплексами германію(IV) та 3d-металами з H_3Xylar й 1,10-фенантроліном, а, також, для порівняння, комплексом аналогічного складу з 2,2'-біпіридином. Визначити кінетичні характеристики кополімеризації отриманих м-ПГМФ з метилметакрилатом (ММА) та фізико-механічні характеристики отриманих кополімерів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Комплекси синтезовано за методикою [6]. На першій стадії у 300 мл гарячої води ($t=80-90^\circ\text{C}$) розчиняли суміш наважок GeO_2 (1 ммоль), H_3Xylar (1 ммоль); отриманий прозорий розчин випаровували на водяній бані при $t=60-70^\circ\text{C}$ до 60 мл і охолоджували до кімнатної температури (робочий розчин). На другій стадії до робочого розчину додавали розчин, що містив в 10 мл 95% етанолу 0,5 ммоль хлориду 3d-металу та 1,0 ммоль phen або bipy. Осади, що утворювались, промивали водно-етанольним розчином і сушили при кімнатній температурі до сталої маси.

ПГМФ отримували поліконденсацією фталевого і малеїнового ангідридів з етиленгліколем (схема 1) на масляній бані при 175°C з використанням насадки Діна-Старка до досягнення кислотного числа (КЧ) 70–90 мгКОН/1000 мг.

Також було досліджено деякі фізико-механічні характеристики кополімерів: ударну міцність, твердість, густину, температуру склування. Ударну міцність визначали за допомогою маятникового копра, густину визначали за допомогою пікнометру, твердість виміряли твердометром, температуру склування визначали за допомогою пенетрометра, швидкість нагріву складала 5°C за хвилину [8, 9].

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Вплив модифікатора на швидкість ПК, судячи з виділення води в насадці Діна-Старка, у всіх випадках визначає незначне, на 10–15%, збільшення швидкості ПК

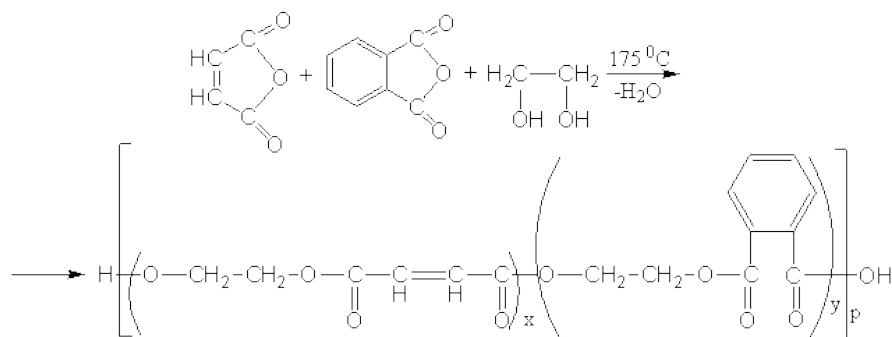


Схема 1
Scheme 1

та підвищення КЧ олігомерного продукту, також, спостерігалось незначне, у 2–3 рази, підвищення в'язкості олігомеру. Результати експерименту по впливу модифікатора на кінетику кополімеризації м-ПГМФ з ММА представлені у табл. 1.

Таблиця 1

Кінетичні характеристики кополімеризації модифікованого поліглікольмалеїнатфталату з метилметакрилатом

Table 1

Kinetic characteristics of copolymerization of modified polyglycolmalenatephthalate with methylmethacrylate

Модифікатор	W, 10 ³ ×моль×л ⁻¹ ×с ⁻¹			γ
	50°C	55°C	60°C	
(I)	0,081	0,091	0,103	1,26
(II)	0,1237	1,426	0,165	1,33
без модифікатора	0,1433	0,2252	0,3072	2,16
(III)	0,3465	0,558	0,924	2,6
(IV)	0,0574	0,1142	0,2277	3,96
(V)	0,0363	0,067	0,1254	3,45

Як видно з табл. 1, додавання модифікатора, майже у всіх випадках, знижує швидкість кополімеризації м-ПГМФ з ММА, але в деяких випадках – збільшує. Найбільш значущим є помітний вплив модифікатора на температурний коефіцієнт реакції (γ) кополімеризації м-ПГМФ з ММА. Важливо підкреслити, що хімічна модифікація олігомерів знижує γ, підвищує безпеку затвердіння системи при виготовленні великих блоків, або при її поступових витратах з резервуару, наприклад, при фарбуванні. Найменше значення γ досягається при модифікації ПГМФ комплексами (I) та (II). Ці модифікатори можуть бути рекомендовані для вирішення деяких технологічних проблем, незважаючи на їхню відносно високу вартість,

оскільки з усіх способів захисту неізотермічної системи, що кополімеризується, від перегріву, зниження температурного коефіцієнта – найефективніший.

Для порівняння, було досліджено кополімеризацію м-ПГМФ, що модифікований виключно 1,10-фенантроліном, від 0,05 моль/л до 0,5 моль/л (рис. 1).

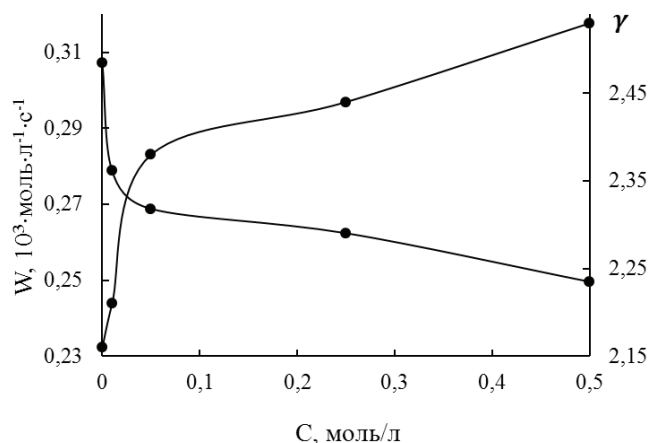


Рис. 1. Залежність початкової швидкості кополімеризації м-ПГМФ з ММА (1) та температурного коефіцієнту реакції (2) від вмісту 1,10-фенантроліну.

Fig. 1. Dependence of the initial rate of copolymerization of m-PGMP with MMA (1) and the reaction temperature coefficient (2) on the content of 1,10-phenanthroline.

Як видно з рис. 1, введення до ПГМФ 1,10-фенантроліну зменшує як початкову швидкість, так і γ кополімеризації, але при підвищенні вмісту модифікатора від 0,05 моль/л до 0,5 моль/л зміна відбувається не більш ніж на 10%. У випадку застосування досліджених комплексів, вплив модифікатора є значно більшим.

Дія 1,10-фенантроліну, як модифікатора ПГМФ, на процес утворення вільних радикалів при кополімеризації м-ПГМФ з ММА в присутності ПБ може бути представлена схемою (схема 2).

Аналогічний механізм реакції наведено у роботі [10] для гетероциклічних нітрогенвмісних сполук, що застосовувалися як активатори при полімеризації вінілових мономерів у присутності ПБ. Відбувається утворення вільних радикалів з фрагментів ПБ, які активують подвійний зв'язок м-ПГМФ. Аміногрупи, що реагують з карбоксильними групами, утворюють додаткові амідні зв'язки. Така схема демонструє, що додаток активатора має бути не занадто великим, бо активуючу дію розпаду пероксиду забезпечують саме ті групи, що не прореагували з ПГМФ. Таким чином, дія фрагментів ліганду у м-ПГМФ для досліджених комплексів на активацію ПБ не є визначальною, головний вплив забезпечують інші фактори, в першу чергу – процеси окислення та відновлення іона перехідного металу в реакції з ПБ.

Для оцінки практичного значення зміни γ для досліджених систем, було зроблено розрахунки максимального об'єму тонкошарової сферичної форми, за умовами

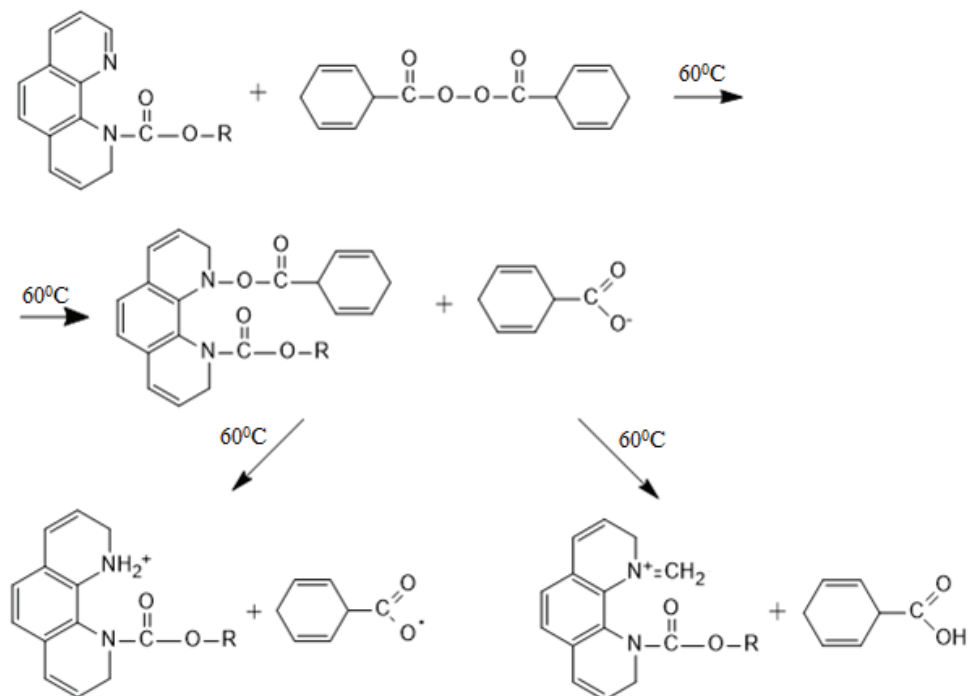


Схема 2

Scheme 2

проведення кополімеризації при 60 °С й інтенсивному охолодженні. Максимально допустиму температуру задавали 90 °С. Розрахунок проводили за методикою [11] за допомогою спеціальної комп'ютерної програми. Результати представлені на рис. 2.

Як видно з рис. 2, навіть незначне зниження γ дозволяє суттєво підвищити безпеку зберігання системи, тому модифікація ПГМФ з цією метою має сенс. Слід відмітити, що на сьогоднішній час виробництво сумішей ПГМФ з вініловими мономерами складає 3% від всього виробництва полімерів та 60% від термореактивних напівфабрикатів. З кожним роком зростає об'єм виробництва олігомерних систем за рахунок заміни традиційних матеріалів, таких як сталь та бетон, а, також, створення нових технологій, наприклад для застосування у 3D-друку на спеціальних принтерах.

Модифікація ПГМФ покращує фізико-механічні характеристики кополімерів; ударна міцність і твердість склали 12 кДж/м² і 8 Н·м, відповідно, як для модифікованих, так і немодифікованих кополімерів. Температура склування при використанні модифікатора підвищується з 130°C до 150–170 °С, що може бути пояснено утворенням додаткових внутрішньомолекулярних зшивок фрагментами комплексу. Також, на 5–6% підвищується густина кополімеру, з 1,18 г/см³ до 1,25 г/см³. Найбільш значущим впливом модифікатора є можливість зниження температурно-

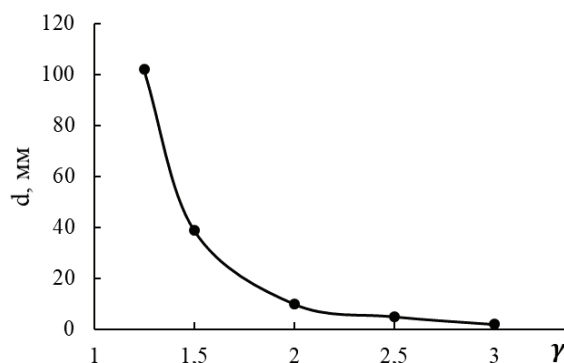


Рис. 2. Залежність діаметру тонкошарової сферичної форми, що досягає критичної температури (90 °C) при кополімеризації м-ПГМФ з ММА.

Fig. 2. Dependence of the diameter of a thin-layer spherical shape reaching a critical temperature (90 °C) during the copolymerization of m-PGMP with MMA.

го коефіцієнта реакції кополімерації, що розширює можливості застосування аналогічних олігомерних систем. Запропоновані методики можуть бути використані для поліпшення характеристик напівфабрикатів при промисловому отриманні кополімерних продуктів без істотної зміни технологічного процесу.

ВИСНОВКИ

1. Вивчені модифікатори вступають у реакцію поліконденсації фталевого та малеїнового ангідридів з етиленгліколем, утворюючи однорідний, прозорий, кольоровий олігомер.

2. Введення досліджених комплексів в якості модифікаторів дозволяє як підвищити, так і знизити початкову швидкість та температурний коефіцієнт реакції кополімеризації. Найбільша швидкість кополімеризації спостерігається при використанні в якості модифікатора ПГМФ $[\text{Ni}(\text{Phen})_3]_2[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-HXylar})_4\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, а найменший температурний коефіцієнт при використанні $[\text{Zn}(\text{phen})_3]_2[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-HXylar})_4\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot 18\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

3. Модифікація ПГМФ покращує фізико-механічні характеристики кополімерів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Масленнікова Л.Д., Іванов С.В., Фабуляк Ф.Г., Грушак З.В. Фізико-хімія полімерів. – К.: НАУ-друк, 2009. – 312 с.
2. Савін С.Н., Мазур О.О., Лупашко А.В., Чебаненко Е.А., Марцинко Е.Э., Сейфулліна І.І., Пирожок О.В. Влияние разнометалльно-разнолигандных комплексов германия(IV) с лимонной кислотой и фенантролином на синтез полиглицольмалеинатфталата и свойства его сополимеров // Вісник ОНУ. Хімія. – 2017. – Т. 22, № 4. – С. 37–44. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115921](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115921)
3. Кіосе О.О., Савін С.М. Вивчення кінетики кополімеризації модифікованих поліглицольмалеїнатфталатів в присутності діацетилацетонату кобальта // Вісник ОНУ. Хімія. – 2020. – Т. 25, № 4. – С. 74–80. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4\(76\).216929](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4(76).216929)

4. Савин С.Н., Боровская Т.В., Сиберко Т.В., Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И. Комплекс Ge(IV) с оксиэтилфосфоновой кислотой как катализатор синтеза оптически прозрачных ненасыщенных олигомеров // Тезисы докл. XXIII Междунар. Чугаевской конф. по координационной химии (г. Одесса, 4–7 сентября 2007 г.). – Киев: «Киевский университет», 2007. – С. 638.
5. Чебаненко А.А., Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., Савин С.Н., Ложичевская Т.В. Активация процессов получения полигликольмалеинатфталата соединениями титана, олова и германия с гидроксокарбоновыми кислотами // Вісник ОНУ. Хімія. – 2010. – Т. 15, № 2. – С. 5–14. <https://doi.org/10.18524/2304-0947.2010.2.39901>
6. Chebanenko E.A., Seifullina I.I., Martsinko E.E., Dyakonenko V.V., Shishkina S.V. Directed Structure Formation in Tetranuclear Xylarato-germanates(IV) with Complex Phenanthrolinecopper(II) Cations // Rus. J. Inorg. Chem. – 2020. – Vol. 65, N11. – P. 1703–1711. <https://doi.org/10.1134/S0036023620110029>
7. Сонг Ю., Жанг Ш., Денг Ю. 2,9-Дизамещенные-1,10-фенантролиновые комплексы никеля: получение, свойства и применение в реакции олигомеризации этилена // Кинетика и катализ. – 2007. – Т. 48, № 5. – С. 710–714.
8. Савин С.Н. Кинетика полимеризации олигомерных систем с повышенной вязкостью // Вісник ОНУ. Хімія. – 2013. – Т. 18, № 1. – С. 71–81. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1\(45\).31710](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1(45).31710)
9. Григорьев А.П., Федотова О.Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. – М.: Высшая школа, 1986. – 495 с.
10. Прайер У. Свободные радикалы. – М.: Атомиздат, 1970. – 336 с.
11. Савин С.Н. Моделирование процессов отверждения эпоксидных смол в сферических слоях // Вісник ОНУ. Хімія. – Т. 18, № 4. – 2013. – С. 38–45. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4\(48\).37846](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4(48).37846)

Стаття надійшла до редакції 23.11.2021

О.О. Кнюсе, С.Н. Савин, И.И. Сейфуллина, Е.Э. Марцинко, А.А. Чебаненко

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
кафедра неорганической химии и химического образования, ул. Дворянская 2,
Одесса, 65082, Украина

ВЛИЯНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ГЕРМАНИЯ (IV) КАК МОДИФИКАТОРОВ НЕНАСЫЩЕННОГО ОЛИГОЭФИРА НА КИНЕТИКУ ЕГО СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

Исследована возможность использования ряда биметаллических комплексов германия(IV) – цинка/кобальта(II)/никеля (II)/купрума(II) с гидроксокарбоновыми кислотами в качестве модификаторов ненасыщенного олигоэфира в процессах его сополимеризации с метилметакрилатом. Модификация была произведена путем добавления соответствующего комплекса в реакционную смесь при поликонденсации малеинового и фталевого ангидрида с этиленгликолем при 175 °С. Кинетика сополимеризации на начальных стадиях изучалась методом дилатометрии при температурах от 50 °С до 60 °С. Показано, что модифицированный полигликольмалеинатфталат изученными комплексами, позволяет заметно повысить скорость и снизить температурный коэффициент реакции при его сополимеризации с метилметакрилатом. Доказаны преимущества исследованных координационных соединений в качестве модификаторов по сравнению с немодифицированными системами и 1,10-фенантролином. Предлагаемые методики могут использоваться для улучшения характеристик полуфабрикатов при промышленном получении сополимерных продуктов без существенного изменения технологического процесса.

Ключевые слова: поликонденсация, сополимеризация, двойные комплексные соединения германия (IV) с 3d-металлами, 1,10-фенантролин, 2,2'-бипиридин.

O. O. Kiose, S. M. Savin, I. Y. Seifullina, O. E. Martsinko, O. A. Chebanenko
Odesa National University. I. I. Mechnikov, Department of Inorganic Chemistry and
Chemical Education, st. Dvoryanska 2, Odesa, 65082, Ukraine

INFLUENCE OF BIMETALLIC COMPLEXES GERMANIUM (IV) AS MODIFIERS OF UNSATURATED OLIGOESTER ON THE KINETICS OF ITS COPOLYMERIZATION WITH METHYLMETHACRYLATE

The possibility of using a number of bimetallic complexes of germanium (IV) – zinc / cobalt (II) / nickel (II) / cuprum (II) with hydroxycarboxylic acids as modifiers of unsaturated oligoester in the processes of its copolymerization with methyl methacrylate has been investigated. The modification was carried out by adding the corresponding complex to the reaction mixture during the polycondensation of maleic and phthalic anhydride with ethylene glycol at 175 °C. The kinetics of copolymerization at the initial stages was studied by dilatometry at temperatures from 50 °C to 60 °C. It has been shown that the modified polyglycolmaleinatephthalate with the studied complexes can significantly increase the rate and reduce the temperature coefficient of the reaction during its copolymerization with methyl methacrylate. The advantages of the studied coordination compounds as modifiers in comparison with unmodified systems and 1,10-phenanthroline have been proved. The effect of the modifier (1,10-phenanthroline), depending on its content in the modified polyglycolmaleinatephthalate, on the kinetic characteristics of copolymerization with methylmethacrylate in the range from 0 to 0.5 mol/L was investigated. The calculations of the influence of the temperature coefficient of reaction on the maximum allowable diameter on the example of a spherical sample when reaching a critical temperature of 90 °C for non-isotremic copolymerization processes. Physico-mechanical characteristics have been studied and it has been shown that the addition of a modifier does not significantly change them. In addition, germanium (IV) compounds retain a higher oxidation state, which makes it possible to use the finished polymer product as a biological material for special purposes. The proposed methods can be used to improve the characteristics of semi-finished products in the industrial production of copolymer products without significant changes in the technological process.

Key words: polycondensation, copolymerization, double complex compounds of germanium (IV) with 3d-metals, 1,10-phenanthroline, 2,2'-bipyridine.

REFERENCES

1. Maslennikova L.D., Ivanov S.V., Fabuliak F.G., Grushak Z.V. *Fiziko-khimiia polimeriv*. Kyiv, NAU-druk, 2009, 312 p. (in Ukrainian)
2. Savin S.N., Mazur O.O., Lyupashko A.V., Martsinko E.E., Chebanenko E.A., Seifullina I.I., Pirozhok O.V. *Influence of different metals and different ligands complexes germanium(IV) with citric acid and phenanthroline on synthesis of polyglycolmaleinatephthalates and properties of his copolymers*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2017, vol. 22, no 4, pp. 37–44. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115921](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115921) (in Russian)
3. Kiose O.O., Savin S.M. Study of the kinetic of copolymerization of modified polyglycolmaleinatephthalates in the presence of cobalt diacetylacetonate. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2020, vol. 25, no 4, pp. 74–80. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4\(76\).216929](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4(76).216929) (in Ukrainian)
4. Savin S.N., Borovskaia T.V., Siberko T.V., Martsinko E.E., Seifullina I.I. *Kompleks Ge(IV) s oksietilendifosfonovoi kislotoi kak katalizator sinteza opticheskii prozrachnykh nenasyshchennykh oligomerov*. Tezisy dokl. XXIII Mezhdunar. Chugayevskoy konf. po koordinatsionnoy khimii, Kiyev: «Kiyevskiy universitet», 2007, p. 638 (in Russian)
5. Chebanenko A.A., Martsinko E.E., Seifullina I.I., Savin S.N., Lozhichevskaya T.V. *Activation of polyglycolmaleinatephthalate synthesis processes by compounds of titanium, tin and germanium with*

- hydroxycarboxylic acids*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2010, vol. 15, no 2, pp. 5–14. <https://doi.org/10.18524/2304-0947.2010.2.39901> (in Russian)
6. Chebanenko E.A., Seifullina I.I., Martsinko E.E., Dyakonenko V.V., Shishkina S.V. *Directed Structure Formation in Tetranuclear Xylaratogermanates(IV) with Complex Phenanthrolinecopper (II) Cations*. Rus. J. Inorg. Chem., 2020, vol. 65, no 11, pp. 1703–1711. <https://doi.org/10.1134/S0036023620110029>
 7. Song Y., Zhang S., Deng Y. *2,9-Dizameschennyye-1,10-fenantrolinovyie kompleksyi nikelya: poluchenie, svoystva i primeneniye v reaktsii oligomerizatsii etilena*. Kinetika i kataliz, 2007, vol. 48, no 5, pp. 710–714. (in Russian)
 8. Savin S.N. *Kinetics of polymerization of oligomeric systems with enhanceable viscosity*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2013, vol. 18, no 1, pp. 71–81. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1\(45\).31710](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1(45).31710) (in Russian)
 9. Grigorev A.P., Fedotova O. Ia. *Laboratornyi praktikum po tekhnologii plasticheskikh mass*. M.: Vysshaya shkola, 1986, 495 p. (in Russian)
 10. Praier U. *Svobodnye radikaly*. M.: Atomizdat, 1970, 336 p. (in Russian)
 11. Savin S.N. *A design of processes of hot-setting of epoxy resins in the spherical layers*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2013, vol. 18, no 4, pp. 38–45. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4\(48\).37846](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4(48).37846) (in Russian)