

УДК 541.49+541.64

**С. Н. Савин¹, Т. В. Ложичевская², И. И. Сейфуллина¹, Е. А. Чебаненко¹,
Е. Э. Марцинко¹, А. О. Стахов¹**¹Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова,
кафедра общей химии и полимеров, ул. Дворянская 2, Одесса, 65082, Украина²Одесский национальный медицинский университет,
кафедра фармацевтической химии, Валиховский пер. 2, Одесса, 65082, Украина**ВЛИЯНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
Co(II)-Sn(IV), Co(II)-Ge(IV) КОМПЛЕКСОВ
С ГИДРОКСИКАРБОНОВЫМИ(ФОСФОНОВОЙ) КИСЛОТАМИ
НА КИНЕТИКУ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ И СВОЙСТВА
ПОЛИГЛИКОЛЬМАЛЕИНАТФТАЛАТОВ**

Исследованы в качестве активаторов поликонденсации фталевого и малеинового ангидридов с этиленгликолем биметаллические комплексы Co(II)-Sn(IV), Co(II)-Ge(IV) с лимонной (H₄Citr), винной (H₄Tart), ксиларовой (H₅Xylar), 1-гидроксиэтилидендифосфоновой (H₄Oedph) кислотами. Определены начальные скорости сополимеризации полученных олигомеров с триэтиленгликольдиметакрилатом. Предложена методика получения лакокрасочных покрытий при совместном высокотемпературном отверждении с эпоксидными смолами.

Ключевые слова: кобальт(II), германий(IV), олово(IV), гетерометаллические комплексы, поликонденсация, сополимеры

Полигликольмалеинатфталат (ПГМФ) производится промышленностью как основной компонент ненасыщенных олигоэфирных смол (НПС), в частности таких как ПН-1 или ПН-609 21М [1]. Вследствие низкой стоимости и высоких эксплуатационных характеристик в отверждённом состоянии НПС на основе ПГМФ вытесняют не только такие традиционные полимеры как полиэтилен и фенолоформальдегидные смолы, но также битум при строительстве автомобильных дорог, бетон и сталь при строительстве мостов и плотин [2]. Для инициирования процессов радикальной полимеризации при отверждении НПС используют органические пероксиды и соли жирных кислот ряда d-металлов, таких как Mn (II), Zr (IV), Ni (II), Fe (III), Co(II) [3]. Такие активаторы позволяют не только увеличить скорость сополимеризации, но и снизить температуру начала процесса с 60° до 20°С, что необходимо при производстве крупногабаритных изделий. В отличие от пероксидов, указанные соли не являются источниками свободных радикалов и не присоединяются к макромолекуле продукта сополимеризации. Это снижает глубину отверждения и, следовательно, ухудшает эксплуатационные характеристики готового продукта. Для устранения отмеченных недостатков, в работе [4] нами была изучена возможность проведения реакции поликонденсации в присутствии разнометалльных комплексов [Co(H₂O)₆][Ge(HCitr)₂], [Co(H₂O)₆][Sn(HCitr)₂], [Ni(H₂O)₆][Ge(HCitr)₂], [Ni(H₂O)₆][Sn(HCitr)₂]. В результате нам удалось доказать, что d-металлы можно вводить в молекулу ПГМФ непосредственно при синтезе. Наибольшая активность модифицированных ПГМФ (м-ПГМФ) в процессах сополимеризации с триэтиленгликольдиметакрилатом (ТГМ-3) наблюдалась при использовании кобальтсодержащих комплексов [4].

В продолжение этих исследований была сформулирована цель данной работы – изучить влияние кобальтсодержащих биметаллических комплексов с рядом гидроксикарбоновых (фосфоновой) кислот (лимонной, винной, ксиларовой (тригидроксиглутаровой) и 1-гидроксиэтилидендифосфоновой) на процессы поликонденсации малеинового (МА) и фталевого (ФА) ангидрида с этиленгликолем (ЭГ), сравнить начальные скорости сополимеризации полученных м-ПГМФ с ТГМ-3 и проверить возможность совместного отверждения с эпоксидной смолой ЭД-20 в тонком слое при высоких температурах.

В качестве активаторов поликонденсации изучены комплексы: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (I), $M=689,6$ г/моль; $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sn}(\text{HCitr})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (II), $M=735,7$ г/моль; $[\text{Co}_2\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_3(\text{H}_2\text{O})_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (III), $M=934,4$ г/моль; $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\mu\text{-Xyl})_2\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\}_2]$ (IV), $M=851,75$ г/моль; $\text{Co}_4[\text{Ge}_6(\mu\text{-OH})_4(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-Oedph})_6] \cdot 52\text{H}_2\text{O}$ (V), $M=3029,2$ г/моль, которые были получены по разработанным авторами методикам [5-8], а также ацетат кобальта (II) двухводный (ч.д.а.) для сравнения.

Экспериментальная часть

В качестве модельной системы, используемой для сравнения, синтезировали ПГМФ из МА, ФА и ЭГ по методике [9, 10]. Синтез проводили при температуре 175 °С до полного прекращения выделения воды. В случае получения модифицированного ПГМФ (м-ПГМФ) комплекс вводили в исходную смесь перед реакцией. В процессе поликонденсации (ПК), при постоянном перемешивании, комплексы полностью растворялись за 2-3 минуты. Полученный продукт ПК представлял собой вязкую, прозрачную, окрашенную жидкость.

Начальную скорость сополимеризации полученных м-ПГМФ с ТГМ-3 определяли методом дилатометрии с использованием специальных коротких (60 мм) дилатометров с широким (6 мм) горлышком. Перед помещением в термостат дилатометр центрифугировали в течение 2-3 мин при 9000 об/мин на центрифуге ЦУМ-1 для удаления воздуха. Положение мениска определяли при помощи катетометра К-6 с точностью до 0,005 мм.

Для проведения термополимеризации 0,3-0,5 г смеси м-ПГМФ с ЭД-20 наносили на предварительно взвешенную стеклянную подложку размером 25x60 мм и толщиной 2 мм, прогревали ее до 80 °С и помещали в воздушный термостат. Отверждение проводили при 150 °С в течение 5 ч. Толщину отвержденной плёнки измеряли микрометром, содержание гель-фракции – путём выдержки в 500 мл растворителя в течение 3 сут, затем высушиванием при 100 °С до постоянной массы.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Как видно из результатов эксперимента (рис. 1) все изученные комплексы повышают как начальную скорость, так и глубину ПК; при этом наибольшая глубина ПК наблюдается при использовании комплекса II. Вязкость полученных олигомеров существенно не отличается от немодифицированного ПГМФ, что позволяет увеличить содержание комплекса в пределах допустимой вязкости конечного продукта. Для дальнейших исследований был выбран комплекс II и получены м-ПГМФ с содержанием активатора 2,5 и 5 моль % (рис.2).

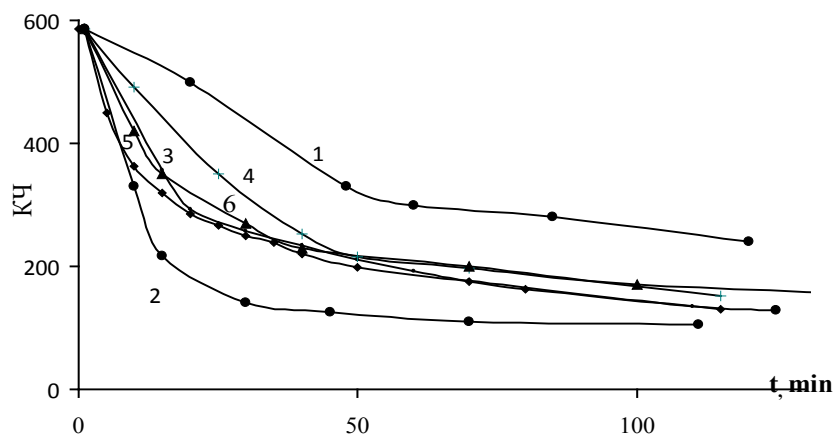


Рис. 1. Зависимость кислотного числа полиэфиров (мг КОН на 1 г смолы), синтезированных в присутствии различных количеств активаторов от продолжительности реакции (t, мин; содержание комплексов 0,5 мол % по отношению к этиленгликолю): 1- без активатора; 2- V; 3 – IV; 4- I; 5- II, 6- III

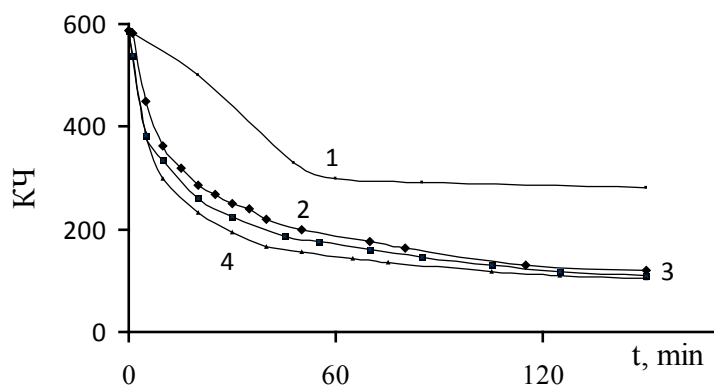


Рис. 2. Зависимость кислотного числа полиэфиров (мг КОН на 1 г смолы), синтезированных в присутствии различных количеств активатора II от продолжительности реакции (t, мин; содержание комплексов в % мол.): 1- без активатора; 2-0,5%; 3-2,5%; 4-5%

Как видно из рис. 2, при повышении содержания комплекса от 0,5%моль до 5%моль (по отношению к ЭГ) увеличиваются как начальная скорость, так и глубина ПК. Однако, даже десятикратное увеличение содержания комплекса в исходной смеси не вызвало существенного роста скорости.

Все полученные м-ПГМФ хорошо растворяются в ТГМ-3. Начальную скорость сополимеризации м-ПГМФ с ТГМ-3 определяли при соотношении компонентов 7:3, что соответствует составу наиболее распространённой из бесстирольных НПС, производимых промышленностью – ПН-609 21М. Как видно из рис 3, при использовании в качестве модификаторов ПК изученных комплексов, наблюдается повышение начальной скорости сополимеризации полученных продуктов с ТГМ-3

по сравнению с ацетатом кобальта(II). Из этого следует, что для увеличения активности процессов инициирования радикальной сополимеризации важно не только выбрать d-металл, но и в целом соединение, в виде которого его вводят в систему. Наибольшая начальная скорость наблюдается у м-ПГМФ, модифицированного комплексом германия с H_4Oedph (V), однако, в отличие от других м-ПГМФ, для данной НПС наблюдается нарушение гомогенности: через 2-3 сут после синтеза – система расслаивается на две фазы. Поэтому для дальнейших исследований использовали м-ПГМФ, модифицированную комплексом (II).

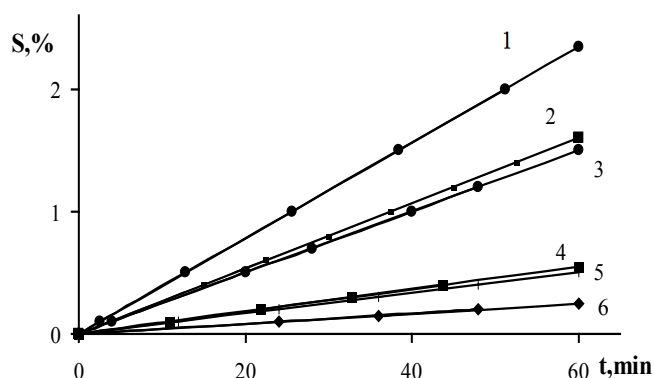


Рис. 3. Зависимость глубины сополимеризации $S, \%$ м-ПГМФ (70%) с ТГМ-3 (30%) от времени. $T=60^\circ\text{C}$, $C(\text{ПБ})=2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; Модификаторы ПК: 1-V; 2-IV; 3-II; 4-I; 5-III; 6- $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Повышение содержание кобальта в м-ПГМФ с 0,5 до 5 моль% увеличивает начальную скорость сополимеризации в 10 раз (рис. 4), но вязкость м-ПГМФ возрастает настолько, что для полного растворения в ТГМ-3 требуется длительное, до 20-30 мин интенсивное перемешивание при 40-45°C. Как было показано в работе [4], при содержании кобальта в м-ПГМФ, модифицированного комплексом II до 10%, продукт не растворяется в ТГМ-3 даже при длительной, более 30 сут, выдержке.

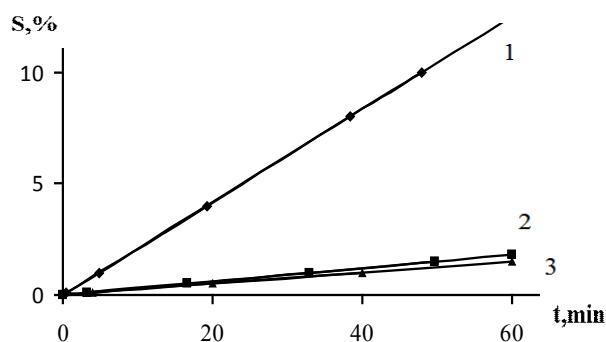


Рис. 4. Зависимость глубины сополимеризации ПГМФ с ТГМ-3 от времени; содержание м-ПГМФ 70%; $T=60^\circ\text{C}$, $C(\text{ПБ})=2,5 \cdot 10^3$ моль/л; модификаторы м-ПГМФ: 1- II (5 моль%); 2- $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (5 моль%); 3 - II (0.5 моль%).

Для изученных м-ПГМФ перспективным направлением исследования является определение их способности к термоокислительной полимеризации в тонких плёнках для получения лакокрасочных покрытий, обладающих высокими эксплуатационными характеристиками. Если повысить содержание кобальта в м-ПГМФ для получения сополимеров с ТГМ-3 ограничено растворимостью компонентов, то для композиций, отверждаемых в тонких плёнках при высокой температуре, вязкость может быть снижена с одной стороны, повышением температуры при смешивании компонентов, с другой – введением инертного растворителя. Как показано в работах [11, 12], в процессах термоокислительной полимеризации кобальтсодержащие добавки значительно снижают температуру, увеличивают скорость и глубину термополимеризации. В данной работе, для снижения температуры и увеличения скорости отверждения м-ПГМФ проводили в присутствии ЭД-20.

На стеклянной подложке были изготовлены образцы м-ПГМФ и его 50% раствора в ЭД-20. Минимальная температура, при которой наблюдалось образование твёрдой плёнки для м-ПГМФ составила 200-220°C, а для 50% раствора м-ПГМФ в ЭД-20 – 150°C. Толщина полученных плёнок составляла 0,2-0,3 мм. Содержание гель-фракции 99,6-99,8% свидетельствует о высокой глубине отверждения, которая обуславливает высокие физико-механические характеристики [13].

Предложенные методики могут быть использованы при разработке промышленных технологий получения терморезистивных блочных полимерных композиций и лакокрасочных покрытий.

Выводы:

1. Использование изученных комплексов в количестве 0,5 моль % позволяет повысить начальную скорость поликонденсации малеинового и фталевого ангидридов с этиленгликолем в 5 – 7 раз и глубину поликонденсации с 55 % до 88 %.

2. Модифицирование изученными комплексами полигликольмалеинатфталатов, по сравнению с модификацией ацетатом кобальта (II), позволяет повысить их скорость сополимеризации с триэтиленгликольдиметакрилатом в 1,5 – 10 раз при содержании Со (II) 0.5%моль и в 15 раз при содержании Со (II) 5%моль.

3. Сополимеры модифицированных ненасыщенных олигоэфиров с эпоксидными смолами в соотношении компонентов 50% могут быть получены в виде плёнок толщиной до 0,5 мм при 150 °С.

Литература

1. *Бениг Г.В.* Ненасыщенные полиэфиры. Строение и свойства. – М.: Химия, 1968. – 254 с.
2. *Кербер М.Л. и др.* Полимерные композиционные материалы. Структура. Свойства. Технологии: учебное пособие СПб. – Профессия, 2008. – 560 с.
3. *Седов Л.Н., Михайлова З.В.* Ненасыщенные полиэфиры. – М.: Химия, 1977. – 234 с.
4. *Сейфуллина И.И., Ложичевская Т.В., Чебаненко А.А., Марцинко Е.Э., Савин С.Н.* Влияние разнометаллических бисцитратогерманатов (станнатов) Со(II), Ni(II) на поликонденсацию и свойства сополимеров полигликольмалеинатфталата // Журн. прикл. химии. – 2013. – Т. 86, №4. – С. 635-639.
5. *Марцинко Е.Э., Миначева Л.Х., Чебаненко Е.А., Сейфуллина И.И., Сергиенко В.С., Чураков А.В.* Условия образования гетерометаллических комплексов в системах GeCl_4 (SnCl_4) – лимонная кислота – $\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ – H_2O . Кристаллическая и молекулярная структура $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \times 4\text{H}_2\text{O}$ (M= Mg, Mn, Co, Cu, Zn) и $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \times 4\text{H}_2\text{O}$ (M= Mg, Co, Ni) // Журн. неорган. химии. – 2013. – Т. 58, № 5. – С. 588-595.

6. Чебаненко Е.А. О комплексообразовании тетраоксида германия с лимонной кислотой в водном растворе // Тезисы докладов XIV конференции молодых ученых и студентов-химиков Южного региона Украины с международным участием. – Одесса, 2012. – С. 72.
7. Марцинко Е.Э., Миначева Л.Х., Сейфуллина И.И., Чебаненко Е.А., Сергиенко В.С., Чураков А.В. Синтез и характеристика ксиларатогерманатов кобальта(II) и марганца(II). Молекулярная и кристаллическая структура комплексов $[M(H_2O)_6][Ge(\mu_2-L)_2\{M(H_2O)_2\}_2] \cdot 4H_2O \cdot nCH_3CN$ (M = Co, n=0; M = Mn, n=1) // Журн. неорган. химии. – 2013. – Т. 58, № 2. – С. 187-194.
8. Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э., Ткаченко В.Н., Варбанец Л.Д., Иванко Е.В. Разнометалльные оксиэтилендифосфонаты некоторых s- и d-металлов и их влияние на активность ферментов // Вісник ОНУ. Хімія. – 2005. – Т. 10, №8, – С. 5-13.
9. Григорьев А.П., Федотова О.Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. – М.: Высшая школа, 1986. – 495 с.
10. Чебаненко Е.А., Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., Савин С.Н., Ложичевская Т.В. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2010. – Т. 15, №2. – С.5-14.
11. Могилевич М.М., Плисс Е.М. Окисление и окислительная полимеризация непредельных соединений. – М.: Химия, 1990. – 240 с.
12. Коновалов П.Г., Жебровский В.В., Шнейдерова В.В. Лабораторный практикум по химии пленкообразующих и по технологии лаков и красок. – М.: Росвузиздат, 1963. – 202 с.
13. Берлин А.А. Избранные труды. Воспоминания современников. – М., Наука, 2002. – 362 с.

Стаття надійшла до редакції 21.02.13

С. М. Савін¹, Т. В. Ложичевська², І. Й. Сейфулліна¹, О. А. Чебаненко¹,
О. Е. Марцинко¹, А. О. Стахов¹

¹Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова,
кафедра загальної хімії та полімерів, вул. Дворянська 2, Одеса, 65082, Україна

²Одеський національний медичний університет,
кафедра фармацевтичної хімії, Валіховський пров. 2, Одеса, 65082, Україна

ВПЛИВ БІМЕТАЛІЧНИХ Co(II)-Sn(IV), Co(II)-Ge(IV) КОМПЛЕКСІВ З ГІДРОКСИКАРБОНОВИМИ(ФОСФОНОВОЮ) КИСЛОТАМИ НА КІНЕТИКУ ПОЛІКОНДЕНСАЦІЇ ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІГЛІКОЛЬМАЛЕЇНАТФТАЛАТІВ

Досліджено в якості активаторів поліконденсації фталевого і малеїнового ангідридів з етиленгліколем біметалічні комплекси Co(II)-Sn(IV), Co(II)-Ge(IV) з цитратною (H₄Citr), тартратною (H₄Tart), ксиларовою (H₃Xylar), 1-гідроксіетилдендифосфоною (H₄Oedph) кислотами. Визначено початкові швидкості кополімеризації отриманих олігомерів з триетилглікольдиметакрилатом. Запропоновано методику отримання лакофарбових покриттів при спільному високотемпературному твердженні з епоксидними смолами.

Ключові слова: кобальт(II), германій(IV), олово(IV), гетерометалічні комплекси, поліконденсація, кополімери.

Savin S.¹, Logichevskaya T.², Seifullina I.¹, Chebanenko¹ E., Martsinko E.¹, Stahov A.¹

I.I. Mechnikov Odessa National University,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine
Odessa National Medical University,
Valihovsky lane. 2, Odessa, 65082, Ukraine

ACTION OF BIMETALLIC Co(II)-Sn(IV), Co(II)-Ge(IV) COMPLEX WITH A HYDROXYCARBONIC(PHOSPHONIC) ACIDS OF KINETICS POLYCONDENSATION AND PROPERTIES OF POLYGLYCOLMALEINATPHTALATE

Bimetallic complexes of Co(II)-Sn(IV), Co(II)-Ge(IV) with citric, tartaric, xylaric and 1-hydroxyethylidenediphosphonic acids as activators of polycondensation of phthalic and maleic anhydride with ethylene glycol are investigated. Initial speeds of copolymerization with the threeethylenglycoldimethacrylates, the method of obtaining coatings for high-temperature hardening with epoxy resins have been defined.

Keywords: cobalt(II), germanium(IV), tin(IV), bimetallic complexes, polycondensation, copolymers.