

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"



**КІР'ЯНЧУК ВАСИЛИНА ФЕДОРІВНА**

УДК 665.327.3:66.095.26-921,922:541.68

**ВІНІЛЬНІ МОНОМЕРИ НА ОСНОВІ ТРИГЛЦЕРИДІВ РОСЛИННИХ ОЛІЙ,  
ЇХ РАДИКАЛЬНА ГОМО – ТА КОПОЛІМЕРИЗАЦІЯ**

02.00.06 - хімія високомолекулярних сполук

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Львів-2019

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у Національному університеті "Львівська політехніка"  
Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник - доктор хімічних наук, професор  
**Воронов Станіслав Андрійович**,  
Національний університет "Львівська політехніка",  
завідувач кафедри органічної хімії

Офіційні опоненти - доктор хімічних наук, професор  
**Рябов Сергій Володимирович**,  
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН  
України, м. Київ,  
завідувач відділу модифікації полімерів

доктор хімічних наук, професор  
**Аксіментьєва Олена Ігорівна**,  
Львівський національний університет імені І.Франка  
МОН України, м. Львів,  
головний науковий співробітник кафедри фізичної та  
колоїдної хімії.

Захист дисертації відбудеться « 5 » квітня 2019 року о 14<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.01 у Національному університеті "Львівська політехніка" за адресою: 79013, м. Львів, пл. Св. Юра 3/4, корпус 8, аудиторія 240).

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного університету "Львівська політехніка" (79013, Львів-13, вул. Професорська, 1)

Автореферат розісланий 1 березня 2019 року

*Вчений секретар спеціалізованої  
вченої ради Д 35.052.01  
доктор хімічних наук*



Будішевська О.Г.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність досліджень.** В останні роки спостерігається постійна зростаюча увага до синтезу мономерів та полімерів на основі рослинних олій, через їх біосумісність, нетоксичність, а також поновлюваність сировини. З'явилися численні роботи із синтезу мономерів з рослинних олій, але всі відомі методи багатостадійні, переважно двостадійні. Разом з тим, запропоновано перспективний одностадійний метод синтезу гідрофобного вінільного мономеру – 2-N-акрилоїламіноетиллінолеату (мономеру на основі соєвої олії) через реакцію перестерифікації соєвої олії N-гідроксиетилакриламідом. Особливістю структури мономеру на основі соєвої олії є наявність у молекулі вінільної групи та двох подвійних зв'язків і, відповідно, алільних (рухомих) атомів водню в ацилі жирної кислоти. Це зумовлює наявність «деградаційної передачі ланцюга», що зменшує швидкість полімеризації та величину молекулярних мас полімерів. Очевидно, що доцільно синтезувати новий вінільний мономер 2-N-акрилоїламіноетиллінолеат через перестерифікацію тригліцеридів оливкової олії N-гідроксиетилакриламідом. Новий мономер матиме лише один подвійний зв'язок в ацилі жирної кислоти. Передбачається, що така відмінність дозволить йому меншою мірою, брати участь у реакціях передачі ланцюга, забезпечить перебіг реакцій полімеризації до високих конверсій та формування полімерів (кополімерів) з вищою молекулярною масою у порівнянні з відомим мономером на основі соєвої олії.

Полімери на основі мономерів з рослинних олій можуть бути успішно використані як альтернатива традиційним полімерам нафтохімічного походження, для одержання композитів, покриттів та інших матеріалів, особливо таких, які використовуються для оздоблення інтер'єрів офісів, житлових будинків тощо. Разом з тим, однією з основних вимог до зовнішніх захисних покриттів є їх стійкість до дії води та протидії корозії. Характерною особливістю мономерів та полімерів на основі рослинних олій є їх високогідрофобні властивості. Гідрофобні мономери на основі рослинних олій можуть використовуватись у виробництві водостійких полімерних покриттів, пластифікаторів, фарб, адгезивів тощо. Таким чином, синтез з рослинних олій нових мономерів, які мають унікальні властивості (біосумісність, гідрофобність, здатність до надання ефекту внутрішньої пластифікації полімерів), є важливою та актуальною проблемою.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Тема дисертаційної роботи відповідає науковому напряму кафедри органічної хімії Інституту хімії та хімічних технологій Національного університету "Львівська політехніка", а саме розроблення реакційноздатних та ініціюючих систем для функціоналізації (пероксидації) міжфазних поверхонь, формування спеціальних полімерних наночастинок, конструювання наповнених композитів та біосумісних, біодеградабельних полімерних матеріалів; модифікування природних речовин. Дисертація виконана в межах науково-дослідних робіт: "Конструювання нано- і мікрочастинок ад'ювантів на основі блок-кополімерів природних амінокислот та поліетердіолів для створення вакцин" (2015-2017), № держ. реєстрації 0115U000442); "Функціональна мімікрія людської шкіри прищепленими до полімерній поверхні гібридними гідрогелями біополімерів для лікування її ушкоджень великої площі" (2018 - 2020) № держ. реєстрації 0118U000262. Частина експериментального дослідження була отримана здобувачем у Державному

університеті Північної Дакоти (США) в групі проф. Воронова А.С. в рамках Меморандуму порозуміння між Національним університетом «Львівська політехніка» і Державним університетом Північної Дакоти (США).

**Мета і завдання дослідження.** Метою роботи є синтез мономерів та полімерів на основі оливкової олії, дослідження особливостей кінетики та механізму реакцій їх вільнорадикальної полімеризації та кополімеризації, водоемульсійної полімеризації та одержання покриттів зі спеціальними властивостями.

Для досягнення мети були поставлені такі завдання:

- Синтезувати новий вінільний мономер 2-N-акрилоїламіноетилолеат через перестерифікацією тригліцеридів оливкової олії N-гідроксиетилакриламідом, підтвердити його структуру ІЧ- та  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопією, вивчити фізико-хімічні властивості.
- Дослідити кінетику гомополімеризації та запропонувати механізм реакції вільнорадикальної полімеризації мономерів на основі рослинних олій.
- Дослідити вільнорадикальну кополімеризацію мономерів на основі рослинних олій з вінільними мономерами (стирен, вінілацетат), визначити константи кополімеризації та Q-е параметри 2-N-акрилоїламіноетилолеату.
- Встановити особливості емульсійної та мініемульсійної полімеризації та кополімеризації 2-N-акрилоїламіноетилолеату і 2-N-акрилоїламіноетиллінолеату та дослідити колоїдно-хімічні властивості латексів на їх основі.
- Визначити фізико-механічні властивості полімерних плівок на основі латексних кополімерів 2-N-акрилоїламіноетилолеату і 2-N-акрилоїламіноетиллінолеату.
- Дослідити вплив фрагментів 2-N-акрилоїламіноетилолеату і 2-N-акрилоїламіноетиллінолеату у макромолекулах латексних полімерів на гідрофобність (водостійкість) полімерних (латексних) плівок.
- Встановити наявність пластифікаційного ефекту у полімерних матрицях латексних кополімерів та його залежність від вмісту ланок мономерів на основі рослинних олій у макромолекулах.

**Об'єкт досліджень.** Основними об'єктами досліджень є процеси синтезу мономерів на основі рослинних олій, їх будова та фізико-хімічні властивості, гомо- та кополімеризація мономерів на основі рослинних олій в розчинах, емульсійна та мініемульсійна полімеризація та кополімеризації.

**Предмет досліджень.** Суміш мономерів на основі тригліцеридів оливкової олії, та суміш мономерів на основі тригліцеридів соєвої олії; полімери та кополімери на їх основі, латекси, латексні полімери, полімерні композити.

**Методи дослідження.**  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопія, ІЧ-спектроскопія з перетворенням Фур'є, УФ-спектроскопія, мас-спектрометрія, скануюча електронна мікроскопія, термогравіметрія, динамічне світлорозсіювання (DLS), гель-проникна хроматографія, термогравіметричний аналіз, динамічне світлорозсіювання, трансмісійна електронна мікроскопія, диференційна скануюча калориметрія, вимірювання кута змочування, динамічний механічний аналіз.

**Наукова новизна отриманих результатів.** Наукова новизна полягає у тому, що:

- Вперше з застосуванням реакції перестерифікації тригліцеридів оливкової олії N-гідроксиетилакриламідом синтезовано новий мономер – 2-N-акрилоїламіноетилолеат, досліджено його структуру та фізико-хімічні властивості.
- Вперше досліджена вільнорадикальна гомополімеризація 2-N-акрилоїламіноетилолеату, встановлені особливості кінетики та запропонований механізм реакції.
- Вперше досліджена кополімеризація 2-N-акрилоїламіноетилолеату з стиреном та вінілацетатом в розчинах, визначені константи кополімеризації та Q-e параметри 2-N-акрилоїламіноетилолеату.
- Вперше досліджено особливості емульсійної та мініемульсійної кополімеризації мономерів на основі рослинних олій, встановлено кінетичні особливості та топохімію реакцій емульсійної кополімеризації вінільних мономерів на основі тригліцеридів рослинних олій з мономерами різної водорозчинності – стирену, метилметакрилату та вінілацетату.
- Вперше встановлено вплив ланок 2-N-акрилоїламіноетилолеату та 2-N-акрилоїламіноетиллінолеату в макромолекулах кополімерів на їх фізико-механічні властивості.
- Вперше показано, що наявність ланок 2-N-акрилоїламіноетилолеату та 2-N-акрилоїламіноетиллінолеату в макромолекулах полімерів зумовлює пластифікаційний ефект у полімерних матрицях та надає регульовані гідрофобні властивості латексним плівкам.

**Практичне значення отриманих результатів.** Мономери на основі тригліцеридів оливкової олії та їхні полімери мають гідрофобні властивості, які зумовлені наявністю в їхніх молекулах ацилів жирних кислот (C<sub>17</sub>). Це дозволяє одержувати гідрофобні покриття, наприклад для будівельних конструкцій, з хорошими захисними властивостями, перш за все водостійкістю. Збільшення вмісту фрагментів 2-N-акрилоїламіноетилолеату в макромолекулах забезпечує наявність пластифікаційного ефекту і відповідне зниження температури склування латексних кополімерів, що дозволяє одержувати гнучкі полімерні покриття з регульованими фізико-механічними властивостями. Слід зазначити, що мономер 2-N-акрилоїламіноетилолеат, одержується з поновлюваної сировини і є перспективним для створення нових конкурентноспроможних не токсичних захисних покриттів, пластифікаторів, фарб, адгезивів, гідрогелів, систем доставки ліків, тощо. Це надає унікальні можливості для одержання біосумісних оздоблювальних матеріалів для інтер'єрів житлових будинків, офісів та меблів, тобто об'єктів, з якими щоденно контактує людина.

**Особистий внесок здобувача** полягає в аналізі літературних джерел, проведенні експериментів, обробці та трактуванні отриманих результатів, підготовці публікацій до опублікування. Формулювання мети роботи та постановка задач дослідження проводились спільно з науковим керівником д.х.н., професором Вороновим С.А. Обговорення експериментального матеріалу та формування висновків автор проводив з проф. Вороновим С.А. і проф. Вороновим А.С.

Частина експериментального матеріалу була отримана здобувачем разом з аспіранткою Демчук З.І., д.х.н. доцентом Когутом А.М. д.х.н. старшим науковим співробітником Шевчуком О. М., к.х.н. Тарнавчиком І.Т., аспірантом Кінгслей К. у Державному університеті Північної Дакоти (США) в групі професора Воронова А.С.

у рамках Меморандуму порозуміння між Національним університетом "Львівська політехніка" і Державним університетом Північної Дакоти (США).

**Апробація результатів дисертації.** Результати дисертаційної роботи були представлені на українських і міжнародних конференціях: 1st International Symposium "MATERIALS FROM RENEWABLES 2016" (Fargo, USA, 19-20 July 2016); «Хімічні проблеми сьогодення» (Вінниця, 27-29 березня 2017); 19th JCF-Frühjahrssymposium (spring symposium) (Mainz, Germany, March 29 – April 1, 2017); 253rd American Chemical Society «NATIONAL MEETING & EXPOSITION» Advanced Materials, Technologies, Systems & Processes (San Francisco, USA, April 2-6, 2017); ND EPSCoR STATE CONFERENCE (Fargo, USA, April 12, 2017); «Стан і перспективи розвитку хімічної, харчової та парфумерно-косметичної галузей промисловості» (Херсон, 17-19 травня 2017); IX International Conference In Chemistry KYIV-TOULOUSE (ICKT-9), (Kyiv, 4-9 June 2017); ACS Great Lakes Regional Meeting (Fargo, USA, June 27 – 30, 2017); 254th ACS National Meeting (Washington, USA, August 20-24, 2017); Fiber Society Conference (Athens, Greece, November 8th-10th, 2017); NDSU-KU International Symposium, (Fargo, USA October 12-13, 2017); IX Міжнародній науково-технічній конференції "Поступ в нафтогазо-переробній та нафтохімічній промисловості" (APGIP-9) (Львів, 14-18 травня 2018р); 255th National Meeting and Exposition of the American-Chemical-Society (ACS) - Nexus of Food, Energy, and Water (New Orleans, LA, USA, March 18-22, 2018); 2018 AOCS Annual Meeting & Expo, (Minneapolis, Minnesota, USA May 6-9, 2018); National Graduate Research Polymer Conference 2018, (Minneapolis, USA, 11-12 June 2018); 3rd International Symposium "MATERIALS FROM RENEWABLES 2018" (Fargo, USA, July 17-18, 2018); "EastWest Chemistry Conference" (Lviv, October 10-12 2018); NDSU-KU Joint Symposium on Biotechnology, Nanomaterials and Polymers (Kagoshima, Japan, October 31st-November 2nd 2018).

**Публікації.** Основний зміст роботи викладений у 30 наукових працях, серед яких 6 статей (з них 2 статті опубліковані в наукових виданнях, що включені до наукометричних баз, 1 стаття у науковому періодичному виданні іншої держави, 3 статті опубліковані у наукових фахових виданнях України,) та 24 тези доповідей на наукових міжнародних та всеукраїнських конференціях.

**Структура та об'єм дисертації.** Дисертація складається з анотації, вступу, 6 розділів, висновків, списку використаної літератури, що налічує 175 джерел, додатка. Загальний обсяг дисертації становить 155 сторінок, містить 14 таблиць та 35 рисунків.

### ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету і завдання досліджень, відображено наукову новизну і практичне значення отриманих результатів; відзначено особистий внесок здобувача у наукові праці, опубліковані зі співавторами; зазначено міжнародні та вітчизняні наукові конференції, на яких оприлюднені результати досліджень.

У **першому розділі** на основі літературних даних розглянуто сучасний стан синтезу мономерів та полімерів з рослинних олій; наведено огляд літературних джерел, присвячених емульсійній та мініемульсійній полімеризації гідрофобних мономерів, як метод одержання водостійких полімерних матеріалів; розглянуті



Оскільки склад кожної олії відрізняється залежно від типу сировини, було встановлено вміст залишків жирних кислот у суміші мономерів, що одержані після перестерифікації рослинних олій N-гідроксиетилакриламідом та порівняно його з вмістом у тригліцеридах комерційної оливкової олії, що використовувалася для синтезу. Вміст фрагментів жирних кислот в олії визначено з інтегральних інтенсивностей піків від характерних сигналів протонів кожного жирного ацильного залишку і фрагментів гліцеролу в  $^1\text{H}$  ЯМР спектрі олії (рис. 2).

Згідно даних  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопії до складу тригліцеридів оливкової олії

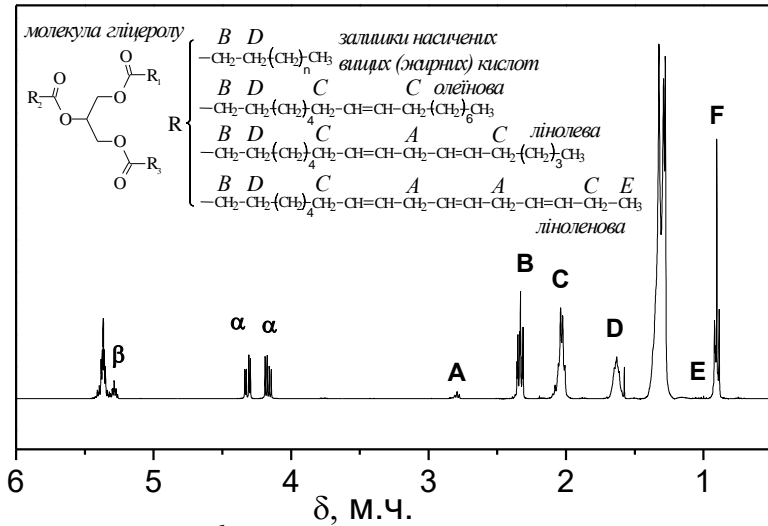


Рис. 2.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр оливкової олії

входять: насичені ацили жирних кислот – 12,44 %; ацильні залишки олеїнової кислоти – 80,23 %; ацильні залишки лінолевої кислоти – 6,60 %; ацильні залишки ліноленової кислоти – 0,73 % . Домінуючою складовою суміші мономерів є мономер із залишками олеїнової кислоти (81,9 %) – 2-N-акрилоїламіноетилолеат («оливковий» мономер, ОМ).

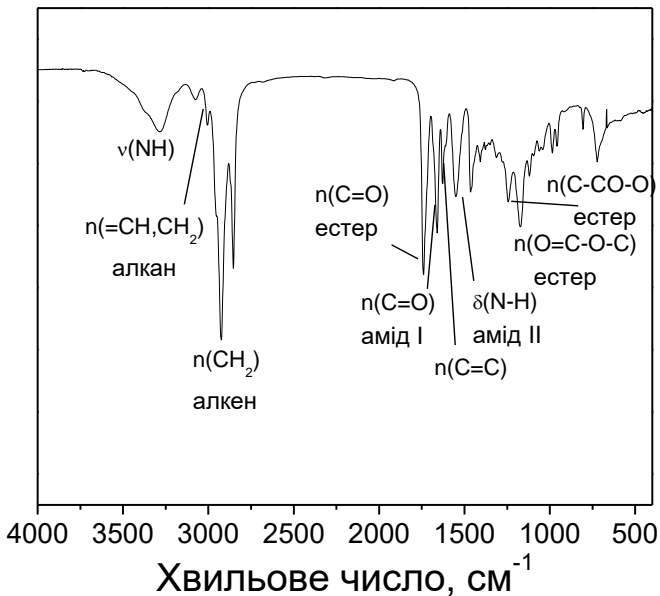


Рис. 3. ІЧ- спектр 2-N-акрилоїламіноетилолеату

входять: насичені ацили жирних кислот – 12,44 %; ацильні залишки олеїнової кислоти – 80,23 %; ацильні залишки лінолевої кислоти – 6,60 %; ацильні залишки ліноленової кислоти – 0,73 %.

Склад мономерної суміші, отриманої перестерифікацією оливкової олії становить: насичені ацильні залишки жирних кислот – 11,47 % (стеаринова та пальмітинова); ацильні залишки олеїнової кислоти – 81,9 %; ацильні залишки лінолевої кислоти – 5,9 %; ацильні

Структуру мономеру підтверджували методами ІЧ- та  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопії. Згідно даних ІЧ-спектроскопії (рис. 3), поява в спектрі мономерів на основі тригліцеридів рослинних олій сильних смуг поглинання NH, карбонілу (амід I) і NH (амід II) свідчить про приєднання ацильного залишку жирної кислоти до фрагментів акриламідру. Смуги поглинання при 1740, 1245 та 1180  $\text{cm}^{-1}$  підтверджують наявність естерної групи в молекулі «оливкового» мономеру. Смуги при 1635  $\text{cm}^{-1}$  підтверджують наявність подвійного вуглець-вуглецевого зв'язку в ацилі жирної кислоти.



Наявність характерних піків на  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрі 2-N-акрилоїламіноетилолеату (рис. 4 А) при 6,6 м.ч., вказує на присутність N-акрилоїламідного фрагменту (протони акрилового подвійного зв'язку), а піки при 3,6 і 4,20 м.ч. відповідають протонам двох метиленових груп, розташованих між амідною та естерною групами.

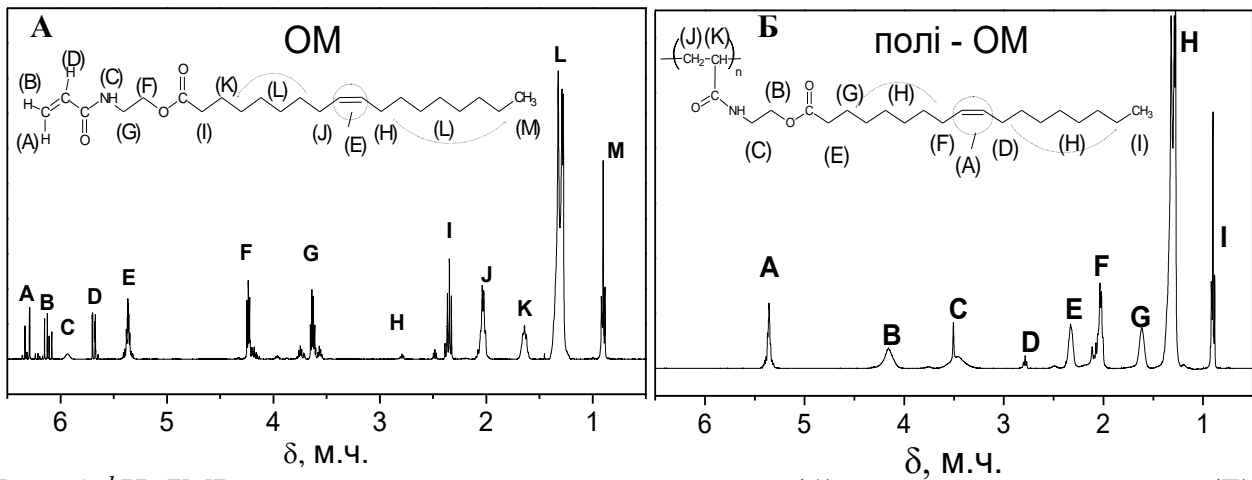


Рис. 4.  $^1\text{H}$  ЯМР – спектри «оливкового» мономеру (А) та його гомополімеру (Б)

Для характеристики нового мономеру були визначені його фізико-хімічні властивості в порівнянні з властивостями синтезованого раніше мономеру на основі тригліцеридів соєвої олії. Низька розчинність даних мономерів у воді, вказує на їх високогідрофобну природу. Йодне число для «оливкового» мономеру є суттєво нижче, ніж для «соєвого», що пояснюється різним ступенем ненасиченості молекул.

Таблиця 1

#### Фізико-хімічні властивості мономерів на основі тригліцеридів рослинних олій

Мономер	Йодне число (олія), г/100г	Розчинність у воді, %	Густина (олія), кг/м <sup>3</sup>	Молярна маса, г/моль	$n_D^{20}$ (олія)
ОМ	110 (90)	$0,92 \times 10^{-3}$	953 (912)	379,3	1,473 (1,469)
СМ	149 (139)	$1,08 \times 10^{-3}$	963 (921)	377,3	1,478 (1,474)

Для дослідження здатності ОМ та СМ до вільнорадикальної полімеризації та оцінки впливу структури мономеру на швидкість реакцій, проводили гомополімеризацію мономерів на основі рослинних олій у розчині. Структуру кінцевих полімерів підтверджували  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопією. На ЯМР спектрі гомополімеру (рис. 4 Б) видно, що піки, які характерні протонам у вінільній групі мономеру, відсутні, а подвійні зв'язки в ацилі жирних кислот не беруть участі у реакції полімеризації і залишаються незмінними.

З метою вивчення кінетичних особливостей радикальної гомополімеризації «оливкового» мономеру, що містить в ацильному залишку жирної кислоти тільки один подвійний зв'язок, у порівнянні з «соєвим», який містить два подвійні зв'язки, були досліджені залежності швидкості полімеризації ( $V_p$ ) від концентрації мономеру ( $[M]$ ) та ініціатора ( $[I]$ ) і визначені порядки реакції полімеризації за мономером та ініціатором (рис. 5А та 5Б). Порядок реакції за мономером близький до 1, що передбачає класичне рівняння швидкості радикальної полімеризації.

Спостерігається суттєве відхилення визначеного порядку реакції за ініціатором від теоретично відомого для процесу полімеризації вінільних мономерів (0,5 – 1,0),

який складає 1,20 для ОМ і 1,53 для СМ. Це зумовлено специфічним механізмом реакції гомополімеризації рослинних мономерів, при якому одночасно протікають реакції росту макроланцюга та передачі ланцюга, що не передбачає класичне рівняння швидкості радикальної полімеризації. Збільшення порядку реакції за ініціатором для «соєвого» мономеру у порівнянні з «оливковим», пов'язано з вищим ступенем ненасиченості «соєвого» та більшою кількістю алільних воднів у його молекулі. Таким чином, для обох досліджених мономерів порядок реакції за ініціатором визначається їх будовою і зростає зі збільшенням ступеня ненасиченості мономеру. Це свідчить про вплив кількості алільних атомів водню в складі молекули мономеру на загальний порядок реакції за ініціатором.

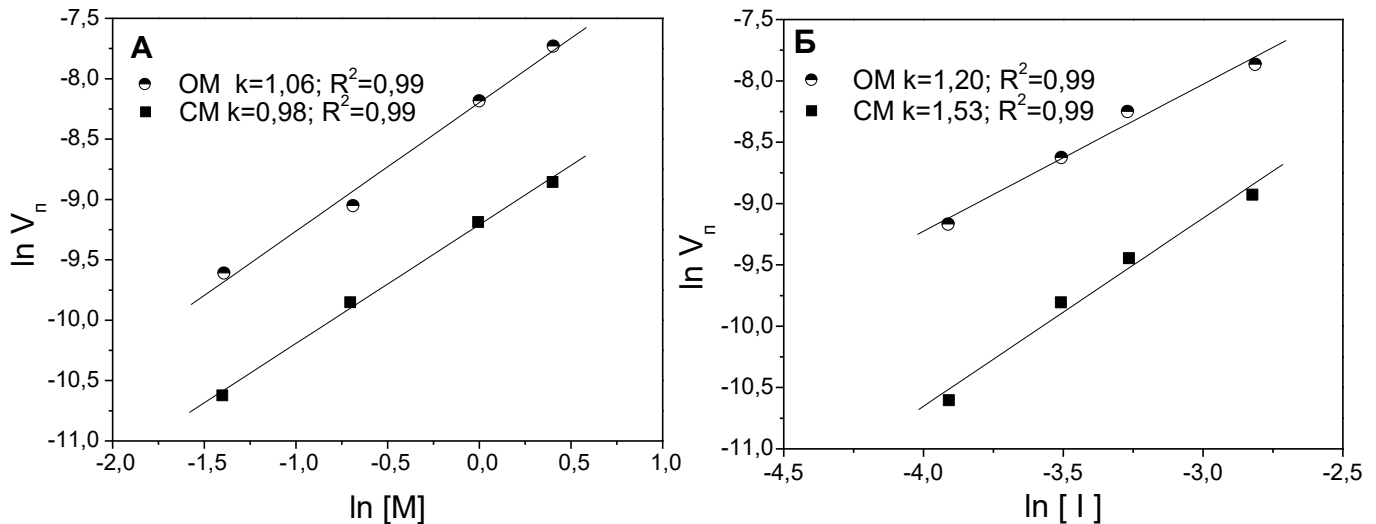


Рис. 5. Залежності швидкості полімеризації від концентрації рослинних мономерів (А) та залежності швидкості полімеризації рослинних мономерів від концентрації ініціатора (Б)

Встановлено, що швидкість процесу гомополімеризації ОМ та СМ визначається хімічною структурою мономеру. Для менш ненасиченого «оливкового» мономеру гомополімеризація при 70 – 80°C відбувається з більшою швидкістю ( $12,2 - 45,3 \cdot 10^{-5}$  моль/(л·с), ніж для більш ненасиченого СМ ( $4,3 - 11,3 \cdot 10^{-5}$  моль/(л·с). При цьому середньочисельна молекулярна маса для гомополімеру на основі ОМ становить 16800 – 23200, а для полімеру із СМ – 13600 – 14300. Це пояснюється тим, що константа передачі ланцюга на мономер, яка визначена з залежності швидкості полімеризації від оберненого ступеня полімеризації, становить для ОМ 0,015, тоді як для СМ вона дорівнює 0,026. Це зумовлено наявністю меншої кількості алільних воднів у структурі ОМ порівняно з СМ і, відповідно, менш істотним впливом реакцій алільного обриву на полімеризацію ОМ.

**Четвертий розділ** присвячено вільнорадикальній кополімеризації вінільних мономерів на основі рослинних олій зі стиреном та вінілацетатом, визначенню констант кополімеризації та Q-е параметрів Алфрея – Прайса.

Відносні активності мономерів  $r_1$  та  $r_2$  для кополімеризації «оливкового» мономеру зі стиреном були визначені з миттєвого складу кополімеру (при низьких конверсіях мономеру 5-10%, за допомогою  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопії) за методом Файнмана-Росса. З використанням Q-е параметрів для стирену ( $Q = 1$  і  $e = -0.8$ ) та експериментальних значень констант кополімеризації  $r_1 = 0,39 \pm 0,05$  і  $r_2 = 1,19 \pm 0,28$  для пари мономерів ОМ-стирен, було обчислено Q-е параметри для «оливкового»

мономеру. Отримані результати показують, що значення  $Q$  і  $e$  параметрів подібні для ОМ та СМ мономерів і становлять  $Q=0,42 \pm 0,05$ ;  $e=0,09 \pm 0,08$  для ОМ та  $Q=0,41 \pm 0,01$ ;  $e=0,18 \pm 0,06$  для СМ. Експериментально визначені параметри  $Q$ - $e$  для «оливкового» мономеру можуть бути застосовані для контролю складу його кополімерів. Також було досліджено радикальну кополімеризацію «оливкового» мономеру з вінілацетатом (ВА). За допомогою схеми Алфрея – Прайса з застосуванням відомих  $Q$ - $e$  параметрів для ВА ( $Q = 0,026$ ,  $e = -0,88$ ) були розраховані константи кополімеризації для пари мономерів ОМ-вінілацетат:  $r_1=3,4 \pm 0,2$  та  $r_2=0,08 \pm 0,03$ . Експериментальний склад кополімерів ОМ-ВА визначали за допомогою  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопії та порівнювали з теоретично розрахованим складом кополімеру. Експериментальний та розрахунковий склад кополімерів добре узгоджуються, що свідчить про те, що радикальна кополімеризація ОМ з ВА описується рівнянням кополімеризації Майо-Льюїса. Визначені значення  $Q$ - $e$  параметрів можуть бути використані для оцінки реакційної здатності мономерів при кополімеризації «оливкового» мономеру з іншими мономерами у процесах формування полімерних матеріалів.

У п'ятому розділі наведені результати емульсійної та мініемульсійної кополімеризації вінільних мономерів на основі тригліцеридів рослинних олій зі стиреном, вінілацетатом і метилметакрилатом та характеристики отриманих латексних полімерів. Незважаючи на те, що число статей, які присвячені емульсійній полімеризації відомих гідрофобних мономерів, постійно зростає, публікацій з дослідження кінетики і механізму їх реакцій відносно мало. Тому виникла необхідність дослідити кінетичні особливості та топохімію реакцій емульсійної кополімеризації гідрофобних «оливкового» та «соевого» мономерів з мономерами, які мають різну водорозчинність (стирен, метилметакрилат, вінілацетат). Для досягнення даної мети були визначені порядки за емульгатором та за ініціатором реакцій кополімеризації гідрофобних мономерів на основі тригліцеридів рослинних олій зі стиреном. Залежності швидкості кополімеризації стирену з ОМ та СМ від концентрації ініціатора при сталій концентрації емульгатора ( $[E]=5\%$ ) та від концентрації емульгатора, при сталій концентрації ініціатора ( $[I]=1,5\%$ ) наведені на рисунку 6. З одержаних результатів можна зробити

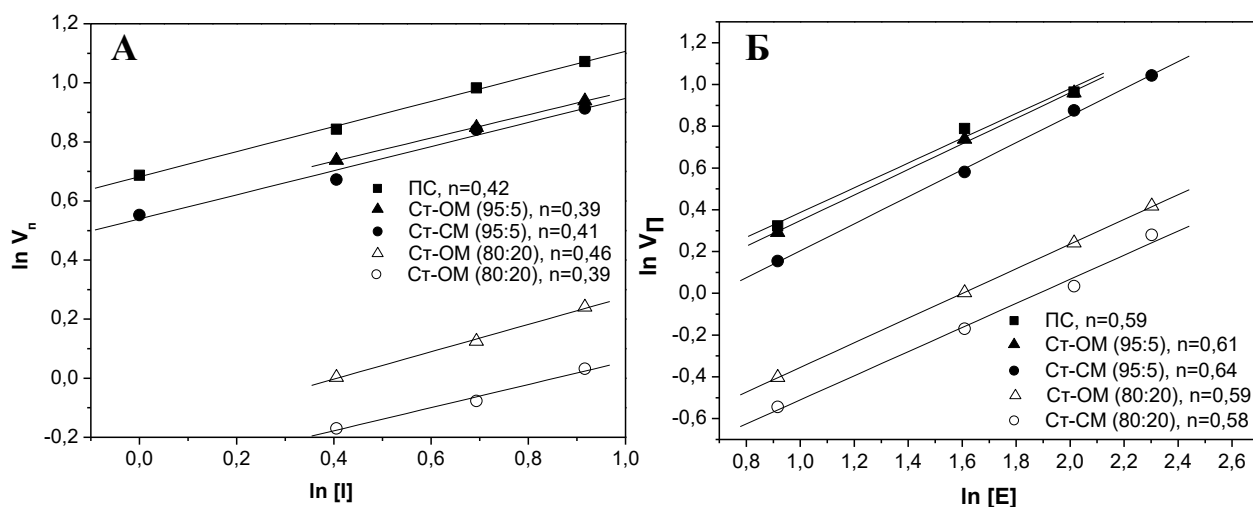


Рис. 6. Залежності швидкості кополімеризації стирену з ОМ та СМ від концентрації ініціатора (А) та від концентрації емульгатора (Б)

висновок, що механізм кополімеризації стирену з ОМ та СМ (вміст у реакційній суміші - до 20% мас.) відповідає теорії Сміта-Еварта, оскільки порядки реакції за ініціатором становлять 0,39-0,46, а порядки реакції за емульгатором – 0,58-0,64, і зародження частинок латексу відбувається у міцелах.

Емульсійну кополімеризацію метилметакрилату з «оливковим» та «соєвим» мономерами проводили при їхньому вмісті у реакційній суміші 5 та 20 % мас. Збільшення вмісту ланок ОМ та СМ у макромолекулах кополімерів приводить до певного зменшення швидкості реакції кополімеризації. Разом з тим, умови проведення емульсійної кополімеризації дозволяють досягати достатньо високих конверсій процесу( табл. 2).

Таблиця 2

### Колоїдно-фізичні властивості латексів на основі метилметакрилату з ОМ та СМ

Зразок	$V_p \cdot 10^2$ , %/с	Конверсія, %	D, нм	$N_q \cdot 10^{-18}$ , 1/Л	Поверхневий натяг, мН/м	$M_n$ , г/моль
Полі- ММА	16,2	91,86	50,5	3,66	37,53	776 480
ММА:ОМ (95 : 5)	8,1	89,01	42,9	5,79	36,98	391 500
ММА:СМ (95 : 5)	4,3	88,91	46,4	4,57	34,37	116 400
ММА:ОМ (80 : 20)	3,2	92,66	51,4	3,50	35,99	135 350
ММА:СМ (80 : 20)	1,4	79,82	89,1	0,58	32,99	38 390

Отримані значення кількостей частинок близькі, незалежно від ступеня ненасиченості та вмісту ОМ та СМ. При збільшенні частки мономерів на основі рослинних олій у вихідній мономерній суміші і відповідного збільшення ступеня ненасиченості, молекулярна маса кінцевих латексних полімерів зменшується (табл. 2). Зменшення молекулярної маси в ряді кополімерів можна пояснити деградаційною передачею ланцюга на мономер.

Важливою характеристикою емульсійної системи є порядок реакції за ініціатором. Відомо, що для більш водорозчинних мономерів порядок за ініціатором збільшується і знаходиться в діапазоні значень 0,4 – 1,0. Для гідрофобних мономерів при емульсійній полімеризації порядок реакції за емульгатором близький до 0,6. Залежності швидкості кополімеризації метилметакрилату з ОМ та СМ від концентрації ініціатора та від емульгатора наведені на рисунку 7. Отримані порядки реакції за емульгатором (0,33-0,56 для ОМ та 0,45-0,67 для СМ) пов'язані з зростанням загальної гідрофобності мономерної суміші і відповідним зростанням частки частинок латексу, зароджених у міцелі.

Також було досліджено емульсійну кополімеризацію мономерів на основі рослинних олій з вінілацетатом (водорозчинність – 2 %). Відомо, що кінетичні особливості емульсійної полімеризації залежать від водорозчинності мономерів. Зокрема, порядки емульсійної полімеризації за емульгатором різко зменшуються при збільшенні розчинності мономерів у воді. З метою дослідження кінетичних особливостей кополімеризації вінілацетату з гідрофобним «оливковим» мономером було визначено порядки реакції за емульгатором та за ініціатором. Порядки за емульгатором для реакцій кополімеризації вінілацетату з ОМ (вміст у реакційній суміші 5-10% мас.), визначені при сталій концентрації ініціатора ( $[I] = 1,5$  моль/л), практично не змінюються при збільшенні вмісту «оливкового» мономеру в

реакційній суміші (0,38 – 0,36). Встановлено, що введення мономеру на основі оливкової олії до складу реакційної суміші практично не впливає на значення порядків реакції за ініціатором (0,83 – 0,76). Процес кополімеризації вінілацетату з ОМ відбувається зі зменшенням швидкості реакції при збільшенні концентрації «оливкового» мономеру. При цьому спостерігається суттєве зменшення молекулярних мас кінцевих кополімерів.

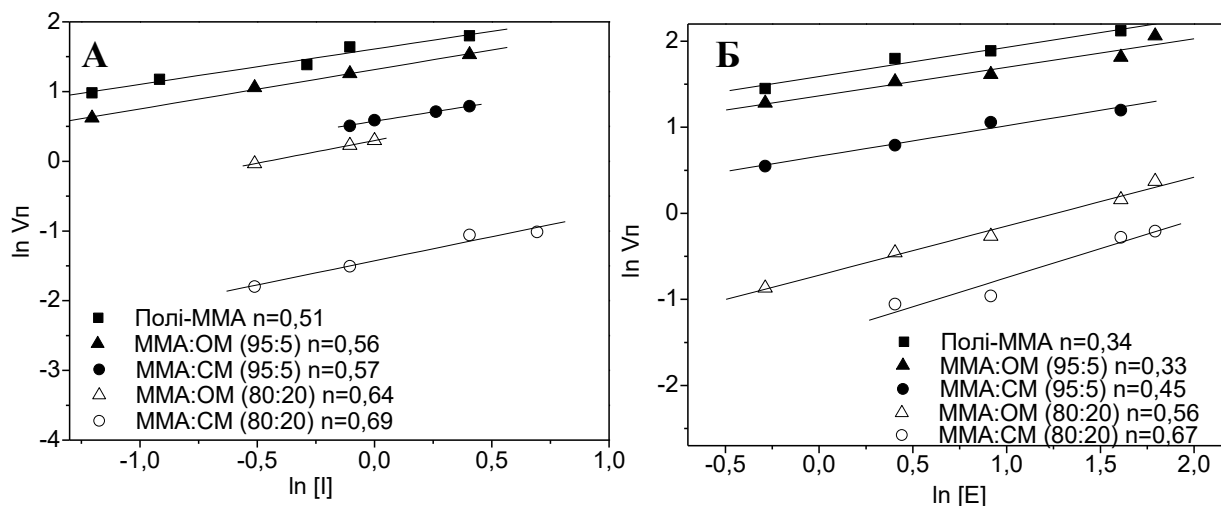


Рис. 7. Залежності швидкості кополімеризації метилметакрилату з ОМ та СМ від концентрації ініціатора (А) та від концентрації емульгатора (Б)

Топохімія і механізм емульсійної полімеризації акрилатних мономерів, певною мірою, визначається їхньою розчинністю у водній фазі. Синтезовані нами мономери на основі тригліцеридів рослинних олій є надзвичайно гідрофобними і їх розчинність дорівнює  $10^{-3}\%$ .

Для визначення місця та механізму зародження частинок латексу, в залежності від водорозчинності комономеру, в кополімеризації з ОМ використовували експериментальний метод, запропонований Chern та Lin з застосуванням практично нерозчинного у воді синього барвника (Blue 70). Використання супергідрофобного барвника, що абсолютно нерозчинний у водній фазі, дозволило прослідкувати, що при гомополімеризації метилметакрилату близько 21% латексних частинок зароджується у міцелах. При додаванні 20% мас. ОМ у мономерну суміш з метилметакрилатом частка частинок латексу, що зароджується у міцелах, різко зростає до приблизно 74% (рис. 8). Включення гідрофобного ОМ у реакційну суміш, дозволяє збільшити її гідрофобність і локалізувати центри зародження латексних частинок у міцелах.

Таким чином, експериментальні результати вказують на те, що топохімія емульсійної полімеризації мономерів на основі рослинних олій з метилметакрилатом значною мірою залежить від концентрації і природи ОМ та СМ, а також від водорозчинності акрилатного мономеру.

Оскільки емульсійна полімеризація високогідрофобних мономерів утруднена обмеженою дифузійною молекулами мономеру через водну фазу, для одержання стабільних латексів з високим вмістом рослинних мономерів у реакційній суміші та високою конверсією нами було використано мініемульсійну кополімеризацію «оливкового» та «соєвого» мономерів з метилметакрилатом та стиреном (табл. 3 та 4). З ТЕМ-зображень (рис. 9) видно, що в ході кополімеризації ОМ та СМ з

метилметакрилатом утворюються переважно сферичні частинки, що мають унімодальний розподіл за розмірами. Зі збільшенням вмісту ОМ та СМ у вихідній мономерній суміші молекулярні маси отриманих латексних кополімерів зменшуються (табл. 3 та 4). Це пояснюється наявністю деградаційної передачі ланцюга на мономер (алільний обрив).

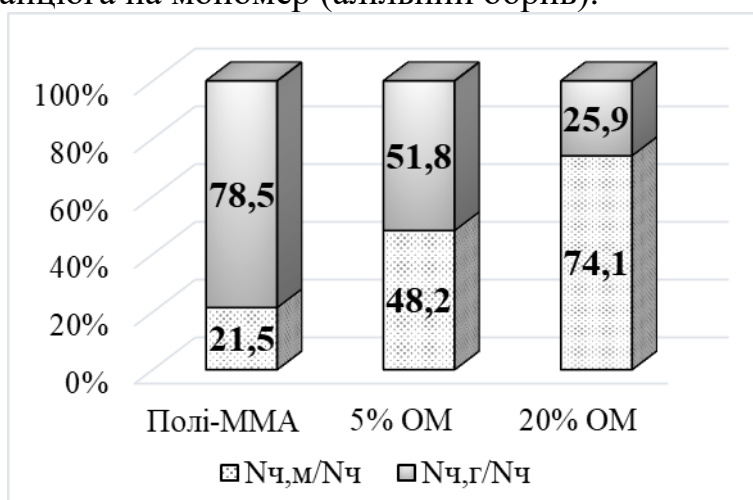


Рис. 8. Співвідношення частки латексних часток, що зароджуються у міцелі (Nч, м / Nч) до частки латексних часток, утворених гомогенною нуклеацією (Nч, г / Nч)

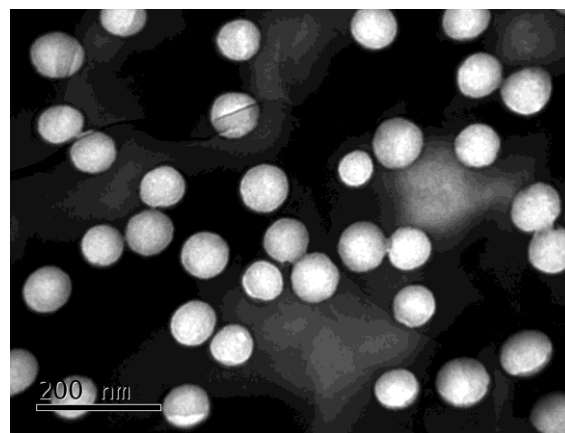


Рис. 9. ТЕМ-зображення частинок латексних кополімерів ММА з ОМ

Таблиця 3

### Характеристика латексів отриманих мініемulsionною полімеризацією метилметакрилату з ОМ та СМ

Вміст біомономеру, %мас.		Конверсія, %	Сухий залишок латексу, %	Mn, г/моль
Суміш	Полімер			
10 ОМ	6,5	97	39	152 200
20 ОМ	14,3	94	29	82 100
40 ОМ	33,4	87	23	95 600
10 СМ	6,9	92	37	81 230
20 СМ	14,2	91	28	39 200
40 СМ	32,2	81	22	34 400

Таблиця 4

### Характеристика латексів отриманих мініемulsionною полімеризацією стирену з ОМ та СМ

Вміст біомономеру, %мас.		Конверсія, %	Сухий залишок латексу, %	Mn, г/моль
Суміш	Полімер			
25 ОМ	20,3	89	34,4	180 000
40 ОМ	30,1	83	30,3	168 000
50 ОМ	46,0	82	40,4	117 000
60 ОМ	56,5	80	34,6	108 500
25 СМ	15,5	79	29,2	119 500
40 СМ	28,0	73	28,7	65 100
50 СМ	43,2	74	29,3	58 000
60 СМ	56,1	64	26,4	39 100

У шостому розділі наведені основні фізико-механічні властивості покриттів на основі отриманих латексних полімерів. Присутність ланок ОМ та СМ в латексних кополімерах приводить до зменшення температури склування кополімерів –  $T_c$  (Табл. 5 та 6). Внаслідок ефекту внутрішньомолекулярної пластифікації (через наявність ацилів жирних кислот  $C_{17}$ ), макромолекули латексних кополімерів стають більш гнучкими у порівнянні із гомополімерами полі(метилметакрилату) ( $T_c=105^\circ\text{C}$ ) та полі(стиролу) ( $T_c=100^\circ\text{C}$ ). Тобто, внутрішньомолекулярна пластифікація кополімерів здійснюється через включення в полімерний ланцюг ланок ОМ та СМ з довгими ацилами жирних кислот у вигляді бокових відгалужень, які розташовуються вздовж основного макроланцюга і, так би мовити, «розсувають» макромолекули в полімерній матриці, збільшуючи відстань між ними.

Механічні властивості одержаних латексних плівок суттєво змінюються при включенні ланок ОМ та СМ в полімерний ланцюг (Табл. 5 та 6). Модуль Юнга для латексних полімерних плівок зменшується зі збільшенням вмісту мономерів на основі рослинних олій у латексному полімері. При цьому спостерігається збільшення відносного розтягу при розриві досліджуваних латексних плівок. Ці дані підтверджують ефект внутрішньо-молекулярної пластифікації фрагментів ОМ та СМ у кополімері. Таким чином, введення ланок «оливкового» та «соєвого» мономерів у макромолекули перетворює жорсткий полімерний матеріал на гнучкий плівкоутворюючий. Також встановлено, що зі збільшенням вмісту «оливкового» та «соєвого» мономерів у реакційній суміші збільшується адгезія та твердість латексних покриттів на їх основі.

Таблиця 5

**Фізико-механічні властивості латексних плівок на основі кополімерів ОМ та СМ з метилметакрилатом**

	$T_c, ^\circ\text{C}$	Модуль Юнга, Е, МПа	Міцність на розрив, $\sigma$ , МПа	Відносний розтяг при розриві, $\epsilon_r$ , %	Міцність $\times 10^{-4}$ , Дж/м <sup>3</sup>
20 ОМ	93	420 ± 45	1,4	0,7	1,8
40 ОМ	63	131 ± 30	3,3	243	180
20 СМ	88	1159 ± 6	11,3	1,3	5,2
40 СМ	57	171 ± 38	3,1	68,1	6,7

Таблиця 6

**Фізико-механічні властивості латексних плівок на основі кополімерів ОМ та СМ з стиреном**

	$T_c, ^\circ\text{C}$	Модуль Юнга, Е, МПа	Міцність на розрив, $\sigma$ , МПа	Відносний розтяг при розриві, $\epsilon_r$ , %	Міцність $\times 10^{-4}$ , Дж/м <sup>3</sup>
25 ОМ	84	710	8,8	4	15
40 ОМ	57	290	4,4	24	25
50 ОМ	39	92	3,3	245	130
60 ОМ	18	2,1	2,3	275	170
25 СМ	75	890	6,9	1	2
40 СМ	50	550	5,9	9	28
50 СМ	27	220	5,7	130	31
60 СМ	5	6,3	3,5	128	105

З рисунку 10А видно, що структура макромолекул полімерів на основі рослинних олій (кількість ланок ненасичених мономерів у макромолекулі полімеру) впливає на адгезію латексного покриття до поверхні металу. Високе значення адгезії спостерігалось для покриттів, сформованих з полімерних латексів на основі більш ненасиченого «соевого» мономеру. Твердість поперечно зшитих латексних плівок визначається ступенем ненасиченості мономерів та щільністю зшивання. Вищі значення твердості одержано для латексних покриттів на основі латексних кополімерів метилметакрилату та більш ненасиченого СМ (рис. 10Б).

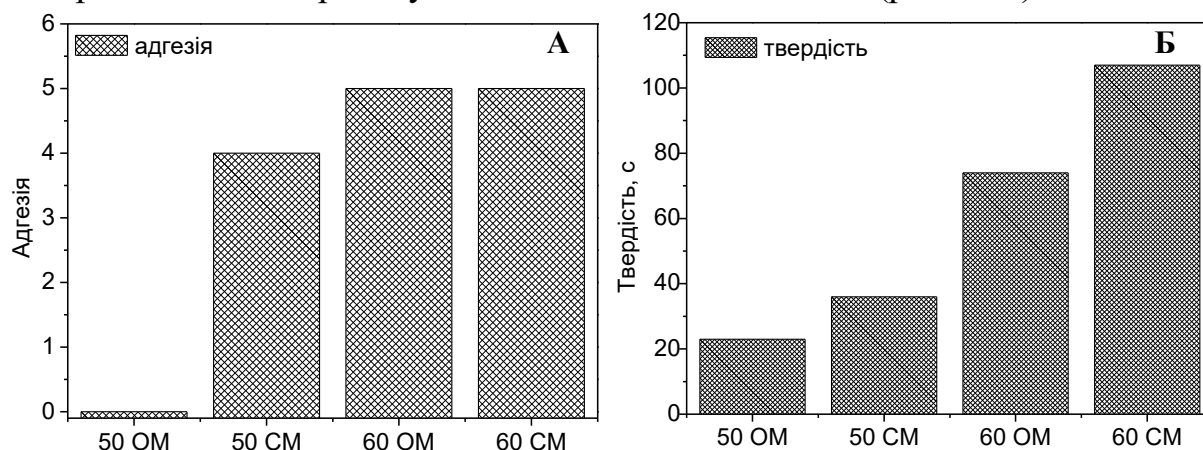


Рис. 10. Вплив структури ланок мономерів на основі рослинних олій у складі латексних полімерів на адгезію(А) та твердість (Б) латексних покриттів.

Разом з тим, окрім покращення механічних властивостей латексних плівок, фрагменти ОМ та СМ підвищують водостійкість плівок (покриттів), виготовлених з латексів, через надання їм гідрофобності. Для визначення ступеня гідрофобності вимірювали контактні кути змочування покриттів з вмістом 40% мас. ОМ та СМ у кополімері (таблиця 7). Збільшення значення кута змочування покриття водою вказує на те, що наявність ланок ОМ та СМ у кополімерах з ММА знижує поверхневу енергію латексних покриттів, тобто підвищує їх гідрофобність.

Таблиця.7

#### Поверхнева енергія латексних плівок на основі кополімерів метилметакрилату з ОМ та СМ

Зразок	Товщина плівки, мкм	Контактний кут (вода), $\theta$ , °	Контактний кут ( $\text{CH}_2\text{I}_2$ ), $\theta$ , °	Поверхнева енергія, Н/м		
				$\lambda_s^d$	$\lambda_s^h$	$\lambda_s$
40 ОМ	$35 \pm 7$	80	46	32	5	37
40 СМ	$31 \pm 5$	95	55	30	1	31

Синтезовані латекси та латексні полімери є перспективними об'єктами для створення біодеградабельних полімерних покриттів з контрольованими фізико-механічними властивостями через цілеспрямоване регулювання вмісту ланок ОМ та СМ з різною ненасиченістю у структурі латексних полімерів. Результати показують, що мономери на основі рослинних олій можуть забезпечити внутрішню пластифікацію та формування поперечно зшитих гідрофобних полімерних покриттів (плівкоутворювачів).



## ВИСНОВКИ

У роботі розв'язано науково-практичне завдання щодо синтезу мономерів та полімерів на основі оливкової олії, дослідження особливостей кінетики та механізму реакцій їх вільнорадикальної полімеризації та кополімеризації, водоемульсійної полімеризації та одержання покриттів зі спеціальними властивостями.

1. Вперше синтезовано вінільний мономер – 2-N-акрилоїламіноетилолеат, на основі тригліцеридів рослинних олій через перестерифікацію оливкової олії N-гідроксиетилакриламідом, визначено основні фізико-хімічні характеристики нового мономера. Низька водорозчинність ( $0,92 \times 10^{-3}\%$ ) дозволяє його віднести до високогідрофобних мономерів. Хімічна будова мономеру підтверджена методами  $^1\text{H}$  ЯМР та ІЧ-спектроскопії.

2. Особливістю структури мономеру на основі оливкової олії є наявність вінільної групи, а також подвійного зв'язку в ацилі жирної кислоти. Це зумовлює при радикальній гомополімеризації одночасний перебіг реакцій росту макроланцюга та передачі ланцюга на мономер за участю алільних атомів водню з утворенням малоактивних радикалів. При цьому спостерігаються кінетичні особливості полімеризації – порядки реакції за ініціатором 1,20 та 1,53, відповідно для «оливкового» і «соєвого» мономерів, що пов'язано з більшою часткою реакції передачі ланцюга для «соєвого» мономера (константа передачі  $C_M(\text{OM}) = 0,015$ , тоді як  $C_M(\text{CM}) = 0,026$ ).

3. Константи кополімеризації для 2-N-акрилоїламіноетилолеату з стиреном складають  $r_1 = 0,39 \pm 0,05$ ;  $r_2 = 1,19 \pm 0,28$ , а для 2-N-акрилоїламіноетиллінолеату –  $r_1 = 0,35 \pm 0,03$ ;  $r_2 = 1,11 \pm 0,10$ . Одержані значення  $Q$  і  $e$  для «оливкового» та «соєвого» мономерів подібні та становлять відповідно:  $Q = 0,42 \pm 0,05$ ;  $e = 0,09 \pm 0,08$  та  $Q = 0,41 \pm 0,01$ ;  $e = 0,18 \pm 0,06$ , що пояснюється наявністю в структурі їх молекул одного і того ж акрилоїламідного фрагменту, який визначає реакційну здатність цих мономерів в реакціях вільнорадикальної полімеризації.

4. Механізм кополімеризації стирену з 2-N-акрилоїламіноетилолеатом та 2-N-акрилоїламіноетиллінолеатом в умовах емульсійної полімеризації описується теорією Смита-Еварта, оскільки порядки реакції за ініціатором становлять 0,39-0,46, а порядки реакції за емульгатором – 0,58-0,64. Зародження частинок латексу відбувається в міцелі.

5. Емульсійна кополімеризація водорозчинних мономерів (метилметакрилатом, вінілацетатом) з мономерами на основі рослинних олій відбувається за змішаним механізмом зародження частинок (у міцелі та гомогенний). Порядки реакції емульсійної кополімеризації залежать від водорозчинності комономеру і для метилметакрилату за ініціатором дорівнюють 0,56-0,69, а за емульгатором – 0,33-0,67.

6. З використанням емульсійної та мініемульсійної полімеризації мономерів на основі рослинних олій з стиреном або метилметакрилатом одержані стабільні водні дисперсії полімерів з розмірами частинок латексу 40-210 нм. При цьому, вміст ланок цих мономерів у складі макромолекул латексних полімерів складає 5-60% мас. Середньочисельна молекулярна маса одержаних полімерів знаходиться в діапазоні значень 30000-391500.

7. Збільшення вмісту ланок OM та CM у латексних кополімерах забезпечує наявність пластифікаційного ефекту, що підтверджується зниженням температури

склування для латексних кополімерів. У разі збільшення вмісту ланок мономеру на основі рослинних олій у латексному кополімері спостерігається зменшення модуля Юнга та збільшення відносного розтягу при розриві, що підтверджує наявність ефекту внутрішньомолекулярної пластифікації. Показано, що наявність ланок "оливкового" мономеру у латексних кополімерах збільшує гідрофобність латексних плівок, тобто підвищує їх водостійкість.

### **ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ ВИКЛАДЕНО В ТАКИХ ПУБЛІКАЦІЯХ:**

1. Kirianchuk V. Free Radical Polymerization Behavior of the Vinyl Monomers from Plant Oil Triglycerides / Demchuk Z., Shevchuk O., Tarnavchuk I., Kirianchuk V., Kohut A., Voronov S., Voronov A. // ACS Sustainable Chem. Eng. - 2016. - № 4. - pp. 6974-6980.

*(Особистий внесок здобувача: виконання частини експериментальної роботи, обговорення результатів, написання статті.)*

2. Kirianchuk V. Free Radical Copolymerization Behavior of Plant Oil-Based Vinyl Monomers and Their Feasibility in Latex Synthesis / Demchuk Z., Shevchuk O., Tarnavchuk I., Kirianchuk V., Lorenson M., Kohut A., Voronov S., Voronov A. // ACS Omega. – 2016. – 1. – pp. 1374–1382

*(Особистий внесок здобувача: виконання частини експериментальної роботи, обговорення результатів, написання статті.)*

3. Кір'янчук В.Ф. Кінетика та механізм реакцій вільнорадикальної полімеризації акрилових мономерів на основі тригліцеридів рослинних олій / Кір'янчук В.Ф., Демчук З.І., Тарнавчик І.Т., Кінгслі К., Когут А.М., Шевчук О.М., Воронов С.А., Воронов А.С. // Доповіді Національної академії наук України– 2018. – № 3. – С. 95-103

*(Особистий внесок здобувача: виконання частини експериментальної роботи, обговорення результатів, написання статті.)*

4. Kirianchuk V. Plasticizing and Hydrophobizing Effect of Plant Oil-Based Acrylic Monomers in Latex Copolymers with Styrene and Methyl Methacrylate / Z. Demchuk, V. Kirianchuk, K. Kingsley, S. Voronov, A. Voronov // International Journal of Theoretical and Applied Nanotechnology (IJTAN) – 2018. - № 6. – P. 29 – 33. DOI: 10.11159/ijtan.2018.005

*(Особистий внесок здобувача: виконання частини експериментальної роботи, обговорення результатів, написання статті.)*

5. Кір'янчук В. Ф. Синтез акрилоїламіноетилолівату з тригліцеридів оливкової олії та його вільнорадикальна гомо – та кополімеризація / В. Ф. Кір'янчук, З. І. Демчук, А. М. Когут, О. М. Шевчук, А. С. Воронов, С. А. Воронов // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Збірник наукових праць. Серія «Хімія, технологія речовин та їх застосування» -2018. – № 886. – С. 196 – 204.

*(Особистий внесок здобувача: виконання частини експериментальної роботи, обговорення результатів, написання статті.)*

6. Кір'янчук В. Ф. Особливості синтезу та кополімеризація вінільного мономеру на основі оливкової олії / В. Ф. Кір'янчук, З. І. Демчук, А. С. Воронов, А. М. Когут, С. А. Воронов // Біоресурси і природокористування - 2018. – Том 10. - № 3-4. – С. 113-119.

*(Особистий внесок здобувача: виконання частини експериментальної роботи, обговорення результатів, написання статті.)*

7. Vasylyna Kirianchuk, Zoriana Demchuk, Oleh Shevchuk, Stanislav Voronov, Ananiy Kohut, Andriy Voronov Free Radical Polymerization of New Vinyl Monomers from Plant Oils // 1st International Symposium “MATERIALS FROM RENEWABLES 2016” – USA, Fargo, 2016. – P. 35.

8. Кір'янчук В.Ф., Демчук З.І., Шевчук О.М., Воронов С.А., Тарнавчик І.Т., Когут А.М., Воронов А.С. Теркополімеризація нового мономеру на основі тригліцеридів оливкової олії з вінілацетатом та малеїновим ангідридом// Десята українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення» - Вінниця, 2017. – С.262

9. Vasylyna Kirianchuk, Zoriana Demchuk, Oleh Shevchuk, Ananiy Kohut, Ihor Tarnavchyk, Stanislav Voronov and Andriy Voronov Free radical homo- and copolymerization features of the new vinyl monomer based on olive oil // 19th JCF-Frühjahrssymposium (spring symposium) – Germany, Mainz. 2017. – p. 293.

10. Z. Demchuk, I. Tarnavchyk, O. Shevchuk, V. Kirianchuk, A.S. Voronov. Plant oil-based acrylic monomers for free radical polymerization // 253rd American Chemical Society «NATIONAL MEETING & EXPOSITION» Advanced Materials, Technologies, Systems & Processes – USA, San Francisco, 2017.

11. Z. Demchuk, I. Tarnavchyk, V. Kirianchuk, A.S. Voronov . Synthesis of latexes from plant oil-based acrylic monomers // 253rd American Chemical Society «NATIONAL MEETING & EXPOSITION» Advanced Materials, Technologies, Systems & Processes – USA, San Francisco, 2017.

12. Z. Demchuk, I. Tarnavchyk, V. Kirianchuk, A. Voronov. Synthesis of plant oil-based latexes for coating applications // ND EPSCoR STATE CONFERENCE – USA, Fargo, 2017.

13. Кір'янчук В. Ф. Синтез мономеру на основі тригліцеридів оливкової олії // Всеукраїнська науково- практична конференція студентів, аспірантів та молодих учених «Актуальні проблеми сучасної хімії» - Миколаїв, 2017. – С. 37-38.

14. Kirianchuk V.F., Voronov A.S., Voronov S.V. Free radical polymerization of plant-oil based acrylic monomer and its application // Всеукраїнська конференція «Стан і перспективи розвитку хімічної, харчової та парфумерно-косметичної галузей промисловості» - Херсон, 2017 – С. 23-24.

15. Kirianchuk V.F., Voronov A.S, Voronov S.A. Synthesis of monomer, based on the triglycerides of olive oil // IX International Conference In Chemistry KYIV-TOULOUSE (ICKT-9) – Kyiv, 2017. – P. 279.

16. Z. Demchuk, I. Tarnavchyk, O. Shevchuk, V. Kirianchuk, S. Voronov, A. S. Voronov Free radical polymerization of acrylic monomers from plant oils // ACS Great Lakes Regional Meeting, – USA, Fargo, 2017.

17. V. Kirianchuk, Z. Demchuk, O. Shevchuk, I. Tarnavchyk, A.S. Voronov, A. Kohut, S. Voronov Free radical homopolymerization of monomer from olive oil triglycerides // ACS Great Lakes Regional Meeting – USA, Fargo, 2017.

18. K. Kingsley, O. Shevchuk, Z. Demchuk, I. Tarnavchyk, V. Kirianchuk, A. Kohut, S. Voronov, A. Voronov Emulsion copolymerization of plant oil-based monomers with styrene: Kinetics and mechanism // 254th ACS National Meeting – USA, Washington, 2017.

19. Zoriana Demchuk, Ihor Tarnavchyk, Oleh Shevchuk, Vasylyna Kirianchuk, Stanislav Voronov, Andriy Voronov Plant Oil-Based Acrylic Monomers for Free Radical

Polymerization and Their Feasibility for Latex Synthesis // Fiber Society Conference – Greece, Athens, 2017.

20. Zoriana Demchuk, Ihor Tarnavchuk, Oleh Shevchuk, Vasylyna Kirianchuk, Stanislav Voronov, Andriy Voronov Feasibility for Plant – Oil Based Acrylic Monomer in Latex Synthesis // NDSU-KU International Symposium – USA, Fargo, 2017.

21. В. Кір'янчук, З. Демчук, І. Тарнавчик, К. Кінгслі, А. Когут, О. Шевчук, А. Воронов, С. Воронов Синтез акрилоїламіноетилоліваду з тригліцеридів оливкової олії та його вільнорадикальної гомо – та кополімеризації // IX Міжнародна науково-технічна конференція “Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості” (APGIP-9) – Львів. 2018. – С. 356-359.

22. Z. Demchuk, K. Kingsley, I. Tarnavchuk, V. Kirianchuk, O. Shevchuk, A. Kohut, S. Voronov, A. Voronov, High biobased content latexes from plant oil-based vinyl monomers in miniemulsion // 255th National Meeting and Exposition of the American-Chemical-Society (ACS) - Nexus of Food, Energy, and Water – USA, New Orleans, 2018.

23. K. Kingsley, V. Kirianchuk, O. Shevchuk, A. Voronov Surface activity of plant oil-based monomers in emulsion copolymerization // 2018 AOCS Annual Meeting & Expo – USA, Minneapolis, 2018.

24. Zoriana Demchuk, Vasylyna Kirianchuk, Ihor Tarnavchuk, Oleh Shevchuk, Ananiy Kohut, Stanislav Voronov, Andriy Voronov The Investigation of the Effect of Plant Oil-Based Monomer Structure on Latex Properties Synthesized in Miniemulsion Polymerization // National Graduate Research Polymer Conference 2018 – USA, Minneapolis, 2018.

25. Kyle Kingsley, Vasylyna Kirianchuk, Oleh Shevchuk, Andriy Voronov Effect of Comonomer Aqueous Solubility on Feasibility of Emulsion Copolymerization with Plant Oil-Based Monomers // 3rd International Symposium “MATERIALS FROM RENEWABLES 2018” – USA, Fargo, 2018. – P. 38.

26. Vasylyna Kirianchuk, Zoriana Demchuk, Kyle Kingsley, Stanislav Voronov, Andriy Voronov (Mini)emulsion Copolymerization of Plant Oil-Based Monomers with Methyl Methacrylate // 3rd International Symposium “MATERIALS FROM RENEWABLES 2018” – USA, Fargo, 2018. – P. 53.

27. Zoriana Demchuk, Oleh Shevchuk, Vasylyna Kirianchuk, Stanislav Voronov, Andriy Voronov Plant Oil-Based Latexes with High Biobased Content Synthesized in Miniemulsion Polymerization // 3rd International Symposium “MATERIALS FROM RENEWABLES 2018” – USA, Fargo, 2018. – P. 56.

28. Andriy Voronov, Zoriana Demchuk, Kyle Kingsley, Oleg Shevchuk, Vasylyna Kirianchuk, Ananiy Kohut, Yehor Polunin, Stanislav Voronov Monomers and Polymers from Plant/Vegetable Oils // “EastWest Chemistry Conference” – Lviv. 2018. – P. 24.

29. Vasylyna Kirianchuk, Zoriana Demchuk, Ananiy Kohut, Stanislav Voronov, Andriy Voronov The Effect of Plant Oil-based Monomer Structure on Latex Copolymers with Styrene and Methyl Methacrylate // “EastWest Chemistry Conference” – Lviv. 2018. – P. 94.

30. Zoriana Demchuk, Vasylyna Kirianchuk, Oleh Shevchuk, Stanislav Voronov, Andriy Voronov Plasticizing Behavior of Plant Oil-Based Acrylic Monomers and the Effect of Their Unsaturation on Latex Properties // NDSU-KU Joint Symposium on Biotechnology, Nanomaterials and Polymers – Japan, Kagoshima, 2018.

## АНОТАЦІЯ

**Кір'янчук В. Ф. Вінільні мономери на основі тригліцеридів рослинних олій, їх радикальна гомо - та кополімеризація – На правах рукопису.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук. Національний університет «Львівська політехніка» МОН України, м. Львів, 2019.

Дисертаційна робота присвячена синтезу та дослідженню властивостей вінільних мономерів на основі тригліцеридів рослинних олій, їх гомо- та кополімеризації, вивченню особливостей їх емульсійної і мініемульсійної кополімеризації, фізико-механічних властивостей латексних полімерів та покриттів на їх основі.

Через реакцію перестерифікації оливкової олії N-гідроксиетилакриламідом синтезовано новий вінільний мономер — 2-N-акрилоїламіноетилолеат («оливковий» мономер), структуру мономеру підтверджено методами ІЧ- та <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопії. Особливістю структури є наявність вінільної групи, а також подвійного зв'язку в ацильному фрагменті жирної кислоти. Це зумовлює при радикальній полімеризації одночасний перебіг реакцій росту макроланцюга та передачі ланцюга на мономер за участю алільних атомів водню з утворенням малоактивних радикалів. Вивчено кінетичні особливості полімеризації, визначено константи кополімеризації і Q-е параметри та порівнянно з відомими для мономеру на основі тригліцеридів соєвої олії – 2-N-акрилоїламіноетиллінолеатом («соєвий» мономер). «Оливковий» та «соєвий» мономери, які мають різні ступені ненасиченості, кополімеризували в емульсії зі стиреном, метилметакрилатом і вінілацетатом та досліджували особливості кінетики кополімеризації. З використанням емульсійної та мініемульсійної кополімеризації мономерів на основі рослинних олій зі стиреном або метилметакрилатом одержано стабільні водні дисперсії полімерів, визначено основні фізико-механічні властивості полімерних плівок. Присутність ацилів жирних кислот в макромолекулах латексних полімерів надає їм гнучкості, збільшує гідрофобність латексних плівок та підвищує водостійкість. Збільшення вмісту ацильних залишків жирних кислот в макромолекулах забезпечує наявність пластифікаційного ефекту і відповідне зниження температури склування латексних кополімерів, що дозволяє одержувати гнучкі полімерні покриття з регульованими фізико-механічними властивостями.

**Ключові слова:** відновлювальна сировина, оливкова олія, перестерифікація, мономери з рослинних олій, вільнорадикальна полімеризація, емульсійна полімеризація, латекси, пластифікація, гідрофобні покриття.

## АННОТАЦИЯ

**Кирьянчук В. Ф. Винильные мономеры на основе триглицеридов растительных масел, их радикальная гомо - и сополимеризация – На правах рукописи.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 - химия высокомолекулярных соединений. Национальный университет «Львовская политехника» МОН Украины, г. Львов, 2019.

Диссертация посвящена синтезу и исследованию свойств винильных мономеров на основе триглицеридов растительных масел, их гомо- и сополимеризации, изучению особенностей их эмульсионной и миниэмульсионной

сополимеризации, физико-механических свойств латексных полимеров и покрытий на их основе.

С использованием переэтерификации оливкового масла с N-гидроксиэтилакриламидом синтезирован новый ванильный мономер — 2-N-акрилоиламиноэтилолеат («оливковый» мономер), структуру мономера подтверждено методами ИК и <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии. Особенностью структуры является наличие винильной группы, а также двойной связи в ацильном фрагменте жирной кислоты. Это обуславливает при радикальной полимеризации одновременный ход реакций роста макроцепи и передачи цепи на мономер с участием ацильных атомов водорода с образованием малоактивных радикалов. Изучены кинетические особенности полимеризации, определены константы сополимеризации и Q-е параметры и сравнено с известными для мономера на основе триглицеридов соевого масла - 2-N-акрилоиламиноэтиллинолеатом («соевый» мономер). «Оливковый» и «соевый» мономеры, которые имеют различные степени ненасыщенности, сополимеризовали в эмульсии с стиролом, метилметакрилатом и винилацетатом и исследовали особенности кинетики сополимеризации. С использованием эмульсионной и миниэмульсионной сополимеризации мономеров на основе растительных масел с стиролом или метилметакрилатом получено стабильные водные дисперсии полимеров, определены основные физико-механические свойства полимерных пленок. Присутствие ацилов жирных кислот в макромолекулах латексных полимеров придает им гибкость, увеличивает гидрофобность латексных пленок и повышает водостойкость. Увеличение содержания ацильных остатков жирных кислот в макромолекулах обеспечивает наличие эффекта пластификации и снижение температуры стеклования латексных сополимеров, что позволяет получать гибкие полимерные покрытия с регулируемыми физико-механическими свойствами.

**Ключевые слова:** возобновляемое сырье, оливковое масло, переэтерификация, мономеры из растительных масел, свободнорадикальная полимеризация, эмульсионная полимеризация, латекс, пластификация, гидрофобные покрытия.

## SUMMARY

**Kirianchuk V. F. Vinyl monomers based on triglycerides of plant oils, their radical homo- and copolymerization. – On the rights of manuscript.**

Thesis for the degree of Candidate of Science in Chemical Sciences, specialty 02.00.06 – Polymer chemistry. – Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2019.

The thesis is devoted to the synthesis and study of the properties of vinyl monomers based on triglycerides of plant oils, their homo- and copolymerization, the study of the characteristics of their emulsion and miniemulsion copolymerization, physical and mechanical properties of latex polymers and coatings based on them.

Plant oils are presented themselves as a good renewable resource for industrial application, particularly for bio-based polymers synthesis. These polymers can easily replace existing petroleum-based materials without decadence of their properties and provide a new platform for applying bio-based polymers in different areas. Using bio-based polymers can result in less hazardous waste than other synthetic polymers which remain unaffected during hundreds of years. A new vinyl monomer (acryloylamino)ethyl

oleate (“olive” monomer) is synthesized, by using the transesterification of olive oil with N-(hydroxyethyl)acrylamide.  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy, FT-IR spectroscopy, and mass spectrometry were used to confirm the chemical structure of the monomers in terms of degree of unsaturation, aqueous solubility, density, refractive index, and other physicochemical properties. The special feature of the structure of “olive” monomer is the presence of only one double bond, in contrast to the known vinyl monomer based on the triglycerides of soybean oil, (acryloylamino)ethyl soyate (“soybean” monomer), which has two double bonds in the acyl fragment of the fatty acid. In the radical polymerization of “olive” monomer, this leads to the simultaneous chain growth reaction and a less pronounced chain transfer reaction, as compared with “soybean” monomer, as well as to the formation of homopolymer with a higher molecular weight. The reaction orders with respect to the monomer and the initiator, as well as kinetic peculiarities for the polymerization of “olive” and “soybean” monomers, are determined.

Monomer reactivity ratios ( $r_1, r_2$ ) for the copolymerization of the newly synthesized olive oil-based vinyl monomer with styrene, as well as the Q-e values for “olive” monomer, are determined. Radical copolymerization of plant oil-based monomers is described with the classical Mayo-Lewis equation. In terms of polymerizability, plant oil-based monomers behave as conventional vinyl monomers.

The features of emulsion copolymerization of “olive” and “soybean” monomers were investigated, kinetic features and topochemistry of emulsion copolymerization of vinyl plant oil-based monomers with polar monomers which have different water solubilities - styrene, methyl methacrylate and vinyl acetate - were determined. In emulsion polymerization of plant oil-based monomers with methyl methacrylate, the order with respect to emulsifier increases with increasing content of the “olive” and “soybean” monomers in the monomer mixture. The values of orders mainly depend on the amount of plant oil-based monomer in the monomer feed, which leads to particle growth using micellar mechanism of emulsion polymerization, associated with increasing hydrophobicity of the monomer mixture.

Latex nanoparticles from plant oil-based monomers were synthesized using miniemulsion copolymerization with styrene and methyl methacrylate. Presence of plant oil-based fragments impacts thermomechanical properties of latex films by decreasing glass transition temperature and creating a plasticizing effect. The thermomechanical properties of resulting latex nanoparticles depend considerably on the amount of incorporated oil-derived fragments. As a result, bio-based ingredients make latex copolymers more flexible, improve material film forming properties, and provide flexibility and toughness when compared to the normally rigid polystyrene and poly(methyl methacrylate). In addition, plant oil-based fragments enhance hydrophobicity of the crosslinked latex films and can be considered as additives to reduce water sensitivity of the polymer network.

**Keywords:** renewable materials, olive oil, transesterification, plant oil-based monomers, free-radical polymerization, emulsion polymerization, latex, plasticization, hydrophobic coatings.