

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**КІР'ЯНЧУК ВАСИЛИНА ФЕДОРІВНА**

УДК 665.327.3:66.095.26-921,922:541.68


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


02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

Хімічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

  
\_\_\_\_\_ В. Ф. Кір'янчук

Науковий керівник Воронов Станіслав Андрійович, доктор хімічних наук,  
професор 

*Ідентичність всіх примірників дисертації засвідчую:*

Вчений секретар спеціалізованої  
вченої ради Д 35.052.01

 /О.Г. Будішевська



Львів 2019

## АНОТАЦІЯ

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

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 «Хімія високомолекулярних сполук». – Національний університет «Львівська політехніка», 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 (ко)полімеризації, фізико-механічних властивостей латексних полімерів та покриттів на їх основі.

В останнє десятиріччя суттєво зросла увага дослідників до синтезу мономерів та полімерів на основі рослинних олій завдяки ряду їх унікальних властивостей: біодеградабельності, біосумісності, гідрофобності та нетоксичності. Синтезовано ряд мономерів з рослинних олій різної будови та природи. Разом з тим, запропоновані методи їх синтезу багатостадійні, переважно двостадійні. Вдалим методом синтезу мономеру є перестерифікація рослинних олій N-гідроксиетилакриламідом, одною з переваг якого є його одностадійність. З використанням цього методу вперше синтезовано, з високим виходом, новий мономер – 2-N-акрилоїламіноетиллінолеат («соєвий» мономер, СМ). Показано, що його полімеризація супроводжується рядом ускладнень. Зокрема, наявність реакцій передачі ланцюга на мономер приводить до зменшення швидкості полімеризації та молекулярних мас, збільшення полідисперсності, тощо. Приймаючи до уваги ці недоліки можна стверджувати, що доцільно синтезувати новий мономер на основі тригліцеридів оливкової олії. Очевидно, що застосування оливкової олії, як вихідної сировини, обумовить певну будову мономеру - наявність тільки одного подвійного зв'язку в ацильному залишку жирної кислоти, у порівнянні з відомим «соєвим» мономером (два подвійні зв'язки в ацилі жирної кислоти). Це приведе до

зменшення частки реакцій передачі ланцюга та відповідного утворення малоактивних радикалів, через зменшення кількості алільних воднів і дозволить збільшити швидкість полімеризації та молекулярну масу полімерів.

Через реакцію перестерифікації тригліцеридів оливкової олії N-гідроксиетилакриламідом було синтезовано новий вінільний мономер – 2-N-акрилоїламіноетилолеат («оливковий» мономер, OM). На відміну від відомого – 2-N-акрилоїламіноетиллінолеату, за структурою «оливковий» мономер є мономер з мононенасиченим ацилом (містить один подвійний зв'язок в ацилі жирної кислоти). Хімічна будова мономеру підтверджена методами  $^1\text{H}$  ЯМР та ІЧ-спектроскопії. Згідно даних  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопії встановлено, що домінуючою складовою суміші мономерів, отриманих перестерифікацією оливкової олії, є 2-N-акрилоїламіноетилолеат – мономер із залишками олеїнової кислоти (81,9 %).

Визначено основні фізико-хімічні характеристики нового мономеру. Низька водорозчинність ( $0,92 \times 10^{-3}\%$ ) дозволяє його віднести до типу високогідрофобних мономерів. Проведено дослідження особливостей кінетики гомополімеризації 2-N-акрилоїламіноетилолеату, визначено порядки реакції за мономером та за ініціатором, які складають 1,06 та 1,2 відповідно. Як критерій для порівняння кінетичних даних гомополімеризації 2-N-акрилоїламіноетилолеату та 2-N-акрилоїламіноетиллінолеату використовували ступінь ненасиченості залишків жирних кислот у молекулах мономерів. Встановлено, що відхилення порядків від традиційних, зумовлене специфічним механізмом реакції гомополімеризації 2-N-акрилоїламіноетилолеату — одночасним перебігом реакцій росту макроланцюга та передачі ланцюга (алільний обрив, що відбувається в результаті взаємодії між ростучими макрорадикалами та алільними атомами водню ацилів ненасичених жирних кислот мономерів на основі рослинних олій), чого не передбачає основне рівняння швидкості радикальної полімеризації. Так, у порівнянні з «соевим» мономером «оливковий» меншою мірою, бере участь в реакціях передачі ланцюга (константа передачі  $C_M(\text{OM}) = 0,015$ , тоді як  $C_M(\text{CM}) = 0,026$ ). В результаті

чого, гомополімеризація «оливкового» мономеру відбувається з більшою швидкістю  $12,2 - 45,3 \cdot 10^{-5}$  моль/(л·с), ніж більш ненасиченого «соєвого» мономеру -  $4,3 - 11,3 \cdot 10^{-5}$  моль/(л·с). Молекулярну масу гомополімерів визначали за допомогою гель-проникної хроматографії. Отримані гомополімери мають вищі молекулярні маси і менший індекс полідисперсності (16800-23200 г/моль для 2-N-акрилоїламіноетилолеату у порівнянні з 13600-14300 г/моль для 2-N-акрилоїламіноетиллінолеату).

Досліджено реакційну здатність мономерів на основі рослинних олій у радикальній кополімеризації зі стиреном та вінілацетатом. Особливістю вінільних мономерів на основі рослинних олій є наявність в структурі акрилоїламідного фрагменту ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), який визначає їх реакційну здатність у реакціях вільнорадикальної полімеризації. Склад кополімерів було розраховано за даними  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопії. Визначені константи кополімеризації та  $Q - e$  параметри 2-N-акрилоїламіноетилолеату були порівняні з вже відомими для 2-N-акрилоїламіноетиллінолеату. Одержані значення  $Q$  і  $e$  для ОМ та СМ 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 пов'язано з наявністю в структурі їх молекул одного і того ж акрилоїламідного фрагменту, який переважно визначає реакційну здатність цих мономерів в реакціях полімеризації.

Встановлено, що особливості кополімеризації визначаються будовою мономерів на основі тригліцеридів рослинних олій і супроводжуються ефектом автоінгібування, внаслідок участі мономерів в реакціях передачі та обриву ланцюга з утворенням малоактивних радикалів. Разом з тим, формування макроланцюгів підпорядковується відомим (класичним) закономірностям радикальної кополімеризації, а отримані кополімери можуть бути використані як поверхнево-активні речовини, емульгатори, адгезиви, модифікатори міжфазних поверхонь, полімерні засоби доставки лікарських препаратів.

2-N-акрилоїламіноетилолеат та 2-N-акрилоїламіноетиллінолеат, які мають різні ступені ненасиченості, кополімеризували в емульсії зі стиреном,

метилметакрилатом і вінілацетатом та досліджували особливості кінетики кополімеризації. Встановлено, що механізм кополімеризації стирену з ОМ та СМ може бути описаний теорією Сміта-Еварта, оскільки порядки реакції за ініціатором становлять 0,39-0,46, а порядки реакції за емульгатором – 0,58-0,64. При цьому частинки латексу утворюються за міцелярним механізмом нуклеації. В емульсійній кополімеризації більш водорозчинних мономерів ніж стирен (метилметакрилат, вінілацетат) латексні частинки переважно утворюються за гомогенним механізмом. Порядки реакції емульсійної кополімеризації метилметакрилату з ОМ і СМ за ініціатором дорівнюють 0,56-0,69, а порядки реакції за емульгатором – 0,33-0,67. Встановлено, що збільшення вмісту високогідрофобних «оливкового» та «соєвого» мономерів у реакційній суміші сприяє утворенню латексних частинок за міцелярним механізмом.

З використанням емульсійної та мініемульсійної полімеризації ОМ і СМ зі стиреном або метилметакрилатом одержано стабільні водні дисперсії полімерів з розмірами частинок латексу 40-210 нм. При цьому, вміст ланок ОМ і СМ у складі макромолекул латексних полімерів складає 5-60 мас.%. Середньочисельна молекулярна маса одержаних полімерів знаходиться в діапазоні значень 30000-391500. Встановлено, що молекулярна маса латексних кополімерів зменшується зі збільшенням ступеня ненасиченості рослинних мономерів та їх вмісту в реакційній суміші, що пояснюється наявністю деградаційної передачі ланцюга на ненасичені фрагменти ацилів жирних кислот.

Було визначено основні фізико-механічні властивості полімерних плівок на основі латексів стирену та метилметакрилату з мономерами на основі рослинних олій. Склад кополімерів було розраховано за даними  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопії. Вміст ОМ і СМ у реакційній суміші варіювали для кополімерів з метилметакрилатом від 10 до 40% мас., для кополімерів з стиреном від 25 до 60% мас. Була встановлена наявність пластифікаційного ефекту та надання гідрофобних властивостей полімерним матеріалам одержаних з використанням 2-N-акрилоїламіноетилолеату та 2-N-акрилоїламіноетиллінолеату як

комономерів. Ступінь ненасиченості ОМ і СМ був використаний, як експериментальний параметр для контролю властивостей латексів. Був встановлений вплив ненасиченості мономерів на щільність поперечного зшивання латексних плівок та, відповідно, параметрів фізико-механічних властивостей покрить.

Встановлено, що зниження температури склування латексних кополімерів (з 105 до 57°C для кополімерів метилметакрилату з ОМ і СМ та з 100 до 5°C для кополімерів з стиреном) підтверджує те, що присутність ланок ОМ і СМ у складі латексних полімерів впливає на термомеханічні властивості отриманих кополімерів. Наявність ланок «оливкового» і «соевого» мономерів у макромолекулах кополімерів надає їм гнучкість, покращує умови формування плівок, підвищує міцність у порівнянні з звичайними полістиролом та поліметилметакрилатом. Крім того, показано, що наявність ланок ОМ і СМ у макромолекулах підвищує гідрофобність полімерних латексних плівок. Разом з тим, їхня присутність у складі макромолекул забезпечить надання полімерам водостійкості, що приводить до зменшення негативного впливу води на властивості полімерних покрить.

Таким чином, включення гідрофобних ланок жирних кислот у макромолекули латексних полімерів дозволяє створювати полімерні сітки з регульованою щільністю і підвищує водостійкість покрить на їх основі. Разом з тим, кополімери на основі ОМ і СМ, забезпечують формування покрить з низькою поверхневою енергією та водовідштовхувальними властивостями.

Синтезовані латекси та латексні полімери є перспективними об'єктами для створення біодеградабельних полімерних покрить з контрольованими фізико-механічними властивостями, через цілеспрямоване регулювання вмісту ланок ОМ і СМ з різною ненасиченістю у структурі латексних полімерів. Таким чином, застосування 2-N-акрилоїламіноетилOLEату та 2-N-акрилоїламіноетиллінолеату у синтезі кополімерів забезпечує внутрішню пластифікацію та формування поперечно зшитих гідрофобних полімерних покрить (плівкоутворювачів).

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

### Список публікацій здобувача

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

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

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

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

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.

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.

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 Tarnavchyk, 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 акрилоїламіноетилолівату 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. Tarnavchyk, 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 Tarnavchyk, 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.

## SUMMARY

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

In the last decade, researchers have focused significantly on the synthesis of plant oil-based monomers and polymers due to a number of their unique properties: biodegradability, biocompatibility, hydrophobicity and non-toxicity. A range of plant oil-based monomers with different structure and nature were synthesized. At the same time, the proposed methods of their synthesis are multistage, mainly two-stage. A successful method for the synthesis of the monomer, one of the advantages of which is its one-step process, is the transesterification of plant oils with N-(hydroxyethyl)acrylamide. Using this method, a new monomer - 2-N-(acryloylamino)ethyl linoleate ("soybean" monomer, SM) was synthesized with high-yielding. It was shown that its polymerization was accompanied by several complications. In particular, the presence of chain transfer reactions of unsaturated acyl in lateral branching of monomer units in macromolecules leads to a decrease in polymerization rate and molecular weight, an increase in polydispersity, etc. Considering these drawbacks can be argued that it is appropriate to synthesize new olive oil-based monomers. Obviously, the use of olive oil, as raw material, will cause a certain structure of the monomer - the presence of one double bond in the acyl fragment of fatty acid, as compared to the known "soybean" monomer (two double bonds in the acyl fragment fatty acid). This will reduce the part of chain transfer reactions and the corresponding formation of low-activity radicals, by reducing the

amount of allyl hydrogens and will increase the polymerization rate and the molecular weight of polymers.

A new acrylic monomer 2-N-(acryloylamino)ethyl oleate ("olive" monomer, OM) is synthesized, by using the transesterification of olive oil with N-(hydroxyethyl)acrylamide. In contrast to the known 2-N-(acryloylamino)ethyl linoleate, the "olive" monomer structure is a monomer with a mono-unsaturated acyl (containing one double bonds in the acyl moiety of fatty acid). The chemical structure of the monomer was confirmed by  $^1\text{H}$  NMR and FT-IR spectroscopy. According to the data of the  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy, it was found that the dominant component of the mixture of obtained monomers by transesterification of olive oil is 2-N-(acryloylamino)ethyl oleate, a monomer with oleic acid fragments (81.9%).

The main physico-chemical properties of new monomer were determined. Low water solubility ( $0,92 \times 10^{-3}\%$ ) allows it to be classified as highly hydrophobic monomers. The peculiarities of the homopolymerization kinetics of 2-N-(acryloylamino)ethyl oleate were studied, and the orders with the respect to monomer and initiator were determined, which is 1.06 and 1.2, respectively. The degree of fatty acid fragments unsaturation in monomer molecules was used, as a criterion for comparisone of the kinetic data of 2-N-(acryloylamino)ethyl oleate and 2-N-(acryloylamino)ethyl linoleate homopolymerization. It was established that the deviation of orders from the traditional, due to the specific mechanism of reaction of the plant oil-based monomer homopolymerization, is the simultaneous macrocell chain growth and chain transfer, which does not provide the traditional equation of the polymerization rate.

The "olive" monomer, which is comparing with the "soybean" monomer, to a lesser extent, takes part in the chain transfer reactions (the chain transfer constant  $C_M$  (OM) = 0.015, while  $C_M$  (SM) = 0.026). As a result, the "olive" monomer homopolymerization occured with a higher rate of  $12.2 - 45.3 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/(1 \cdot \text{s})$  than the more unsaturated "soybean" monomer –  $4.3 - 11.3 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/(1 \cdot \text{s})$ . The molecular weight of the homopolymers was determined using gel permeation chromatography. The obtained homopolymers have higher molecular weights and a lower index of

polydispersity (16800-23200 g/mol for 2-N-(acryloylamino)ethyl oleate, as compared to 13600-14300 g/mol for 2-N-(acryloylamino)ethyl linoleate).

The reactivity in radical copolymerization of styrene and vinyl acetate with plant oil-based monomers was investigated. Feature of vinyl plant oil-based monomer molecules is the presence an N-acryloyl fragment ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), that provides monomer reactivity in chain radical polymerization. The chemical composition of each resulting copolymer was determined using  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy. The reactivity ratios and Q - e parameters of 2-N-(acryloylamino)ethyl oleate were determined and compared with those already known for 2-N-(acryloylamino)ethyl linoleate. The resulting Q- e values for OM and SM are similar and are respectively  $Q = 0.42 \pm 0.05$ ;  $e = 0.09 \pm 0.08$  and  $Q = 0.41 \pm 0.01$ ;  $e = 0.18 \pm 0.06$ . This is due to the presence an N-acryloyl fragment in the structure of their molecules, which predominantly determines the reactivity of these monomers in the polymerization.

It has been established that the features of copolymerization are determined by the structure of plant oil-based monomers and are accompanied by the autoinhibition effect, due to the participation of monomers in chain transfer and chain breakdown reactions with the formation of low-activity radicals.

However, the formation of the macrochain follow to the known classic radical copolymerization theory. The resulting copolymers can be used as surfactants, emulsifiers, adhesives, interfacial surfaces modifiers, polymeric means of drug delivery.

2-N-(acryloylamino)ethyl oleate and 2-N-(acryloylamino)ethyl linoleate that have different degrees of unsaturation were copolymerized in emulsion with styrene, methyl methacrylate and vinyl acetate to investigate the kinetics features of copolymerization. It was observed that the mechanism of copolymerization of styrene with OM and SM described by the Smith-Ewart theory, since the order with respect to the initiator are 0.39-0.46, and the order with respect to the emulsifier are 0.58-0.64. In this case, the latex particles are formed by the micellar nucleation mechanism. In emulsion copolymerization of more water-soluble monomers than styrene (methyl

methacrylate, vinyl acetate), latex particles are preferably formed by a homogeneous nucleation mechanism. The order with respect to the initiator for the reaction of emulsion copolymerization of methyl methacrylate with OM and SM are 0.56 – 0.69, and the order with respect to the emulsifier are 0.33 – 0.67. It was observed that the increasing amount of high hydrophobic “olive” and “soybean” monomers in monomer feed leads to micellar nucleation of latex particles.

Stable polymer dispersion (latex particle size 40-210 nm) were obtained during emulsion and miniemulsion copolymerization of plant oil-based monomers with styrene and methyl methacrylate. In this case, the biobased content in the polymer macromolecules are 5-60 mass%. The number-average molecular weight of the resulting polymers are in the range of values 30000 – 391500. It was observed that the molecular weight of latex copolymers decrease with increasing of the amount of plant oil-based monomers unsaturation and their content in monomer feed, that explained the presence of degradative chain transfer in the acyl fragments of fatty acid.

The main physico-mechanical properties of polymer films based on latexes of styrene and methyl methacrylate with plant oil-based monomers were determined. The chemical composition of each resulting copolymer was determined using  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy. The OM and SM content in the reaction mixture varied for copolymers with methyl methacrylate from 10 to 40% wt., for copolymers with styrene 25 to 60% wt. The presence of the 2-N-(acryloylamino)ethyl oleate and 2-N-(acryloylamino)ethyl linoleate fragments in the latex polymer macromolecules provides them with flexibility, increasing the hydrophobicity and water resistance of the latex films. The degree of unsaturation OM and SM was used as an experimental parameter for controlling the properties of latexes. It has been demonstrated that the unsaturation amount of the plant oil-based monomer has the influence on the crosslink density of latex films and, consequently, polymer thermal and mechanical properties.

The presence of OM and SM units in latex polymers affects the thermomechanical properties of the obtained copolymers this confirm the decreasing

of the glass transition temperature of latex copolymers (from 105 to 57 ° C for copolymers of methyl methacrylate with SM and from 100 to 5 ° C for copolymers of styrene with SM). The presence of OM and SM units in latex make it 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.

Thus, the inclusion of hydrophobic parts of the fatty acids in latex polymer macromolecules allows the creation of polymer network with an adjustable density and increases water resistance of biobased coatings. However, plant oil-based copolymers, provide formation of coatings with low surface energy and water-repellent properties.

Resulting latexes and latex polymers are promising objects for the creation of biodegradable coatings with controlled physical and mechanical properties through the purposeful regulation of the OM and SM amount with different unsaturation in the structure of latex polymers. Thus, the use of 2-N-(acryloylamino)ethyl oleate and 2-N-(acryloylamino)ethyl linoleate in the synthesis of copolymers provides internal plasticization and the formation of cross-linked hydrophobic polymer coatings (film forming agents).

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

### **List of publications**

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



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

3. Kirianchuk V. Kinetics and mechanism of free-radical polymerization reaction of acrylic monomers based on triglycerides of plant oils/ Kirianchuk, V.F., Demchuk, Z.I., Tarnavchyk, I.T., Kingsley, K., Kohut, A.M., Shevchuk, O.M., Voronov, S.A., Voronov, A.S. // Dopov. Nac. akad. nauk Ukr. – 2018. – No.3. – P. 95-103.

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

5. Кір'янчук В. Ф. Synthesis of acryloylaminoethyl oleate from olive oil triglycerides and its free radical homo- and copolymerization / V.F. Kirianchuk, Z.I. Demchuk, A.M. Kohut, O.M. Shevchuk, A.S. Voronov, S.A Voronov // Bulletin of the National University "Lviv Polytechnic". Collection of scientific works. Series "Chemistry, technology of substances and their application"-2018. – No.886. – P. 196 – 204.

6. Kirianchuk V.F. Features of Synthesis and Copolymerization of Vinyl Monomer Based on Olive Oil / V.F.Kirianchuk, Z.I.Demchuk, A.S.Voronov, A.M.Kohut, S.A.Voronov // Bioresursy i pryrodokorystuvannya - 2018. – Vol.10. – No.3-4. – P. 113-119.

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. Kirianchuk V.F., Demchuk Z.I., Shevchuk O.M., Voronov S.A., Tarnavchyk I.T., Kohut A.M., Voronov A.S. Ther copolymerization of a new monomer based on

triglycerides of olive oil with vinyl acetate and maleic anhydride // Tenth Ukrainian Scientific Conference of Students, Postgraduates and Young Scientists with International Participation "Chemical Problems of the Present" - Vinnytsia, 2017. – P.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. Kirianchuk V.F. Synthesis of monomer based on olive oil triglycerides // All-Ukrainian scientific and practical conference of students, postgraduates and young scientists "Actual problems of modern chemistry" - Mykolaiv, 2017. – P. 37-38.

14. Kirianchuk V.F., Voronov A.S., Voronov S.V. Free radical polymerization of plant-oil based acrylic monomer and its application // All-Ukrainian conference "State and prospects of development of chemical, food and perfumery-cosmetic industries" - Kherson, 2017 – C. 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 Tarnavchyk, 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. V. Kirianchuk, Z. Demchuk, I. Tarnavchyk, K. Kingsley, A. Kohut, O. Shevchuk, A. Voronov, S. Voronov, A.S\_Synthesis of acryloylaminoethyl oleate from olive oil triglycerides and its free radical homo- and copolymerization // IX International scientific and technical conference "Progress in oil and gas processing and petrochemical industry" (APGIP-9) – Lviv. 2018. – P. 356-359.

22. Z. Demchuk, K. Kingsley, I. Tarnavchyk, 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 Tarnavchyk, 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.

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ .....	26
ВСТУП .....	27
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ .....	34
1.1. Рослинні олії, як відновлювальний біоресурс для синтезу мономерів та полімерів .....	34
1.2. Синтез мономерів через взаємодію тригліцеридів рослинних олій з функціональними реагентами .....	37
1.3. Синтез мономерів через перестерифікацію тригліцеридів рослинних олій.....	43
1.4. Емульсійна та мініемульсійна полімеризація гідрофобних мономерів, як метод одержання водостійких полімерних матеріалів .....	46
1.5. Шляхи застосування полімерних матеріалів на основі рослинних мономерів.....	49
1.5.1. Пластифікаційні властивості полімерних матеріалів на основі похідних рослинних олій .....	49
1.5.2. Синтез захисних гідрофобних покриттів на основі рослинних мономерів..	51
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ .....	54
2.1. Вихідні речовини.....	54
2.2. Методики проведення синтезів та експериментів .....	55
2.2.1. Методика синтезу 2-N-акрилоїламіноетилолеату.....	55
2.2.2. Методика гомополімеризації 2-N-акрилоїламіноетилолеату.....	56
2.2.3. Методика кополімеризації 2-N-акрилоїламіноетилолеату з вінільними мономерами (стиреном та вінілацетатом) у розчині.....	56
2.2.4. Методика емульсійної кополімеризації 2-N-акрилоїламіноетилолеату або 2-N-акрилоїламіноетиллінолеату з вінільними мономерами (стирен, метилметакрилат та вінілацетат) .....	57
2.2.5. Методика емульсійної кополімеризації 2-N-акрилоїламіноетилолеату або 2-N-акрилоїламіноетиллінолеату та метилметакрилату з використанням водонерозчинного барвника.....	57

2.2.6. Методика мініемульсійної кополімеризації 2-N-акрилоїламіноетилолеату або 2-N-акрилоїламіноетиллінолеату з вінільними мономерами (стиреном та метилметакрилатом) .....	58
2.3. Методики кінетичних досліджень.....	59
2.3.1. Методика кінетичних досліджень гомополімеризації 2-N-акрилоїламіноетилолеату. ....	59
2.3.1.1.Визначення порядку реакції за ініціатором.....	59
2.3.1.2.Визначення порядку реакції за мономером.....	59
2.3.2. Методика кінетичних досліджень емульсійної кополімеризації 2-N-акрилоїламіноетилолеату або 2-N-акрилоїламіноетиллінолеату з вінільними мономерами .....	60
2.3.2.1.Визначення порядку реакції кополімеризації за ініціатором .....	60
2.3.2.2.Визначення порядку реакції кополімеризації за емульгатором.....	60
2.4.Методики аналізів.....	60
2.4.1. Визначення йодного числа .....	60
2.4.2. Визначення водорозчинності .....	61
2.4.3. Визначення показника заломлення.....	61
2.4.4. <sup>1</sup> H ЯМР-спектроскопія.....	61
2.4.5. ІЧ спектроскопія з перетворенням Фур'є.....	62
2.4.6. Гель-проникна хроматографія.....	62
2.4.7. Диференціальна сканувальна калориметрія.....	62
2.4.8. Визначення розміру латексних частинок методом динамічного світлорозсіювання (DLS).....	63
2.4.9. Трансмійсна електронна мікроскопія (ТЕМ).....	63
2.4.10. Мас-спектрометрія.....	63
2.5. Методики формування полімерних покриттів та фізико-механічних досліджень.....	64
2.5.1. Методика одержання зразків для проведення випробувань.....	64
2.5.2. Методика визначення твердості покриття за маятниковим приладом.....	64
2.5.3. Методика проведення динамічного механічного аналізу.....	64

2.5.4. Методики визначення фізико-механічних властивостей плівок.....	65
РОЗДІЛ 3. СИНТЕЗ ВІНІЛЬНИХ МОНОМЕРІВ НА ОСНОВІ ТРИГЛІЦЕ- РИДІВ РОСЛИННИХ ОЛІЙ ТА КІНЕТИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ЇХ ГОМОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ.....	66
3.1. Синтез вінільного мономеру – 2-N-акрилоїламіноетилолеату, з тригліцеридів оливкової олії.....	68
3.2. Фізико-хімічні властивості вінільних мономерів на основі тригліцеридів рослинних олій.....	70
3.2.1. Дослідження будови вінільних мономерів на основі тригліцеридів рослинних олій.....	70
3.2.2. Визначення основних фізико-хімічних властивостей вінільних мономерів на основі тригліцеридів рослинних олій.....	77
3.3. Кінетичні особливості та механізм реакцій вільнорадикальної гомополімеризації мономерів на основі рослинних олій.....	78
РОЗДІЛ 4. ОСОБЛИВОСТІ ВІЛЬНОРАДИКАЛЬНОЇ КОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ МОНОМЕРІВ НА ОСНОВІ РОСЛИННИХ ОЛІЙ З ВІНІЛЬНИМИ МОНОМЕРАМИ.....	91
4.1. Кополімеризація 2-N-акрилоїламіноетилолеату з стиреном, визначення констант кополімеризації та Q-е параметрів Алфрея-Прайса.....	93
4.2. Вільнорадикальна кополімеризація 2-N-акрилоїламіноетилолеату з вінілацетатом, визначення констант кополімеризації.....	101
РОЗДІЛ 5. ОСОБЛИВОСТІ ЕМУЛЬСІЙНОЇ ТА МІНІЕМУЛЬСІЙНОЇ КОПОЛІМЕРИЗАЦІЯ МОНОМЕРІВ НА ОСНОВІ РОСЛИННИХ ОЛІЙ.....	105
5.1 Особливості емульсійної кополімеризації мономерів на основі рослинних олій з вінільними мономерами різної водорозчинності.....	105
5.1.1. Особливості емульсійної кополімеризації мономерів на основі рослинних олій з стиреном.....	110
5.1.2. Особливості емульсійної кополімеризації мономерів на основі рослинних олій з метилметакрилатом.....	112



5.1.3. Особливості емульсійної кополімеризації мономерів на основі рослинних олій з вінілацетатом.....	119
5.1.4. Особливості топохімії емульсійної кополімеризації мономерів на основі рослинних олій з метилметакрилатом.....	122
5.2. Особливості мініемульсійної кополімеризації мономерів на основі рослинних олій з стиреном та метилметакрилатом.....	126
РОЗДІЛ 6. ШЛЯХИ ПРАКТИЧНОГО ЗАСТОСУВАННЯ ЛАТЕКСІВ ОДЕРЖАНИХ МІНІЕМУЛЬСІЙНОЮ КОПОЛІМЕРИЗАЦІЄЮ МОНОМЕРІВ НА ОСНОВІ РОСЛИННИХ ОЛІЙ.....	132
6.1. Фізико-механічні властивості покриттів на основі латексів одержаних мініемульсійною кополімеризацією мономерів на основі рослинних олій з метилметакрилатом та стиреном.....	132
ВИСНОВКИ.....	140
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	142
ДОДАТОК. Список опублікованих праць за темою дисертації.....	160

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ВА – вінілацетат

ГПХ – гель-проникна хроматографія

ДАК – динітрил азо-біс-ізомасляної кислоти

ДСР (DLS) – динамічне світлорозсіювання

ІЧ – інфрачервоний спектр із перетворенням Фур'є

ККМ – критична концентрація міцелутворення

ММА- метилметакрилат

$M_n$  – середньочисельна молекулярна маса

ОМ – 2-N-акрилоїламіноетилолеат, «оливковий» мономер

ПАР – поверхнево-активна речовина

ПМЧ – полімер-мономерні частинки

ПСА – персульфат амонію

$C, [ ]$  – концентрації

СМ – 2-N-акрилоїламіноетиллінолеат, «соевий» мономер

$C_M$  – константа передачі

Ст – стирен

ТЕМ – трансмісійна електронна мікроскопія

УФ – ультрафіолетова спектроскопія

ЯМР – ядерний магнітний резонанс

## ВСТУП

В останні роки спостерігається постійна зростаюча увага до синтезу мономерів та полімерів на основі рослинних олій, через їх біосумісність, нетоксичність, а також поновлюваність сировини [1, 2]. Полімери на їх основі 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. Тому сучасні дослідження в області дизайну полімерних емульсій для покриттів направлені на синтез та застосування гідрофобних мономерів.

Аналіз літератури показує, що синтезовано ряд гідрофобних мономерів, які використовуються для одержання фарб, адгезивів, пластифікаторів, водостійких покриттів. Такі мономери було отримано взаємодією жирних спиртів з акрилоїлхлоридом [3]. Через приєднання ліноленової кислоти до гліцидилметакрилату синтезовано гідрофобний метакрилатний мономер [4]. N-гідроксиалкіламід та метакрилатні гідрофобні мономери на їх основі були одержані взаємодією тригліцеридів рослинних олій з аміноспиртами з використанням двостадійного процесу [5]. Запропоновано одностадійний метод синтезу 2-N-акрилоїламіноетиллінолеату («соєвий» мономер, СМ) через реакцію перестерифікації соєвої олії N-гідроксиетилакриламідом [6]. «Соєвий» мономер має у молекулі вінільну групу та два подвійні зв'язки (алільні атоми водню) в ацильному фрагменті жирної кислоти, що зменшує швидкість та ступінь його полімеризації. У зв'язку з цим, суттєве наукове і практичне значення має синтез мономеру на основі оливкової олії, яка в порівнянні з соєвою, має більший вміст мононенасичених жирних кислот. Очевидно, що зменшення кількості алільних воднів в молекулі нового мономеру приведе до збільшення, як швидкості полімеризації, так і молекулярної маси полімеру

(кополімерів). Слід відмітити, що збільшення вмісту фрагментів мономерів на основі тригліцеридів рослинних олій в макромолекулах буде забезпечувати наявність пластифікаційного ефекту і відповідного зниження температури склування латексних кополімерів, що дозволить одержувати гнучкі полімерні покриття з регульованими фізико-механічними властивостями.

Таким чином, синтез вінільних мономерів на основі тригліцеридів рослинних олій, зокрема оливкової олії; одержання їх гомо- та кополімерів для формування полімерних покриттів з регульованими фізико-механічними властивостями є важливою та актуальною проблемою.

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

Для досягнення мети були поставлені такі завдання:

- Синтезувати новий вінільний мономер 2-N-акрилоїламіноетилолеат через перестерифікацією тригліцеридів оливкової олії N-гідроксиетил-акриламідом, 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-e параметри 2-N-акрилоїламіноетилолеату.
- Встановити особливості емульсійної та мініемульсійної кополімеризації 2-N-акрилоїламіноетилолеату і 2-N-акрилоїламіноетиллінолеату з мономерами різної водорозчинності 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 мономерів на основі рослинних олій у макромолекулах латексних полімерів на гідрофобність (водостійкість) полімерних (латексних) плівок.
- Встановити наявність пластифікаційного ефекту у полімерних матрицях латексних кополімерів та його залежність від вмісту фрагментів мономерів на основі рослинних олій у макромолекулах.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Тема дисертаційної роботи відповідає науковому напрямку 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 наношарів, 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).

**Методи дослідження.** Хімічну структуру синтезованих мономерів та полімерів підтверджували ІЧ- та  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопією. Середньо-чисельну молекулярну масу ( $M_n$ ) полімерів визначали гель-проникною хроматографією. Розміри латексних частинок визначали методом динамічного

світлорозсіювання. Зображення латексних частинок отримували трансмісійною електронною мікроскопією. Значення сухого залишку визначали гравіметрично. Температуру склування визначали диференційною скануючою калориметрією ДСК.

Спектри випромінювання і поглинання в УФ-області спектру одержували методом ультрафіолетової спектроскопії. Механічні властивості латексних матеріалів характеризували динамічним механічним аналізом. Контактні кути змочування водою вимірювали за допомогою аналізатора контактного кута змочування та поверхневої енергії (FTA 125).

**Наукова новизна одержаних 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-е параметри 2-N-акрилоїламіноетилолеату.
- Вперше досліджено особливості емульсійної та мініемульсійної кополімеризації 2-N-акрилоїламіноетилолеату і 2-N-акрилоїламіноетиллінолеату, 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 мономерів на основі рослинних олій у 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 в полімерних матрицях та надає регульовані гідрофобні властивості латексним плівкам.

**Практичне значення одержаних результатів.** Мономери на основі тригліцеридів оливкової олії та їхні полімери мають гідрофобні властивості, які зумовлені наявністю в їхніх молекулах ацилів жирних кислот (C18). Це дозволяє одержувати гідрофобні покриття, наприклад для будівельних конструкцій, з хорошими захисними властивостями, перш за все водостійкістю. Збільшення вмісту фрагментів мономерів на основі рослинних олій у 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 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. в 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).



**Структура та обсяг дисертації.** Дисертація складається з анотації, вступу, 6 розділів, висновків, списку використаної літератури, що налічує 175 джерел, додатка. Загальний обсяг дисертації становить 165 сторінок, містить 14 таблиць та 35 рисунків.

**У вступі** сформульовано мету й завдання досліджень, обґрунтовано актуальність теми дисертації.

**У першому розділі** на основі літературних даних розглянуто сучасний стан синтезу мономерів та полімерів з рослинних олій та їх застосування.

**У другому розділі** наведено опис використаних реагентів, умови проведення синтезу, методики експериментальних досліджень, методики фізико-механічних досліджень.

**Третій розділ** присвячено одержанню вінільних мономерів на основі тригліцеридів рослинних олій, визначенню їхніх основних фізико-хімічних властивостей та вивченню кінетичних особливостей їхньої гомополімеризації

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

**У п'ятому розділі** відображено результати емульсійної та мініемульсійної кополімеризації вінільних мономерів на основі тригліцеридів рослинних олій з стиреном, вінілацетатом та метилметакрилатом, наведено характеристики отриманих латексних полімерів.

**У шостому розділі** охарактеризовано основні фізико-механічні властивості покриттів на основі отриманих латексних полімерів.

# РОЗДІЛ 1

## ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

### СУЧАСНИЙ СТАН СИНТЕЗУ МОНОМЕРІВ ТА ПОЛІМЕРІВ З РОСЛИННИХ ОЛІЙ ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ

#### **1.1 Рослинні олії, як відновлювальний біоресурс для синтезу мономерів та полімерів.**

Протягом останніх двох десятиліть значно зріс інтерес до біоресурсів полімерної хімії [7]. Відновлювальна сировина, головним чином рослинні олії, стала широко використовуватись для синтезу нових мономерів та полімерних матеріалів, завдяки її доступності, біодеградабельності та низькій вартості. 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. Часткова заміна синтетичної сировини на відновлювальну дозволяє отримати платформу для створення спеціальних полімерів/композитів з широким спектром властивостей, у тому числі біосумісністю [2, 8, 9]. Рослинні олії, які мають у складі тригліцериди жирних кислот, є доступною сировиною для використання у хімічних технологіях різних галузей, наприклад, для створення гідрофобних мономерів і відповідно водостійких покриттів, адгезивів, фарб тощо. Таким чином, синтез нових мономерів із рослинних олій, які мають унікальні властивості (гідрофобність, здатність до надання ефекту внутрішньої пластифікації полімерів), є актуальною проблемою сучасних досліджень у полімерній хімії [10, 11, 12, 13, 14, 15].

Рослинні олії є низьковартісною хімічною сировиною для виготовлення мономерів та полімерів [16, 17, 18] які мають певні переваги у порівнянні з традиційними полімерними матеріалами - біодеградабельність, не токсичність, біосумісність, гідрофобність. Це зумовлює можливість використання їх у медицині, біології та косметичі.

Рослинні олії - це суміші повних естерів гліцеролу та жирних кислот, де три гідроксили гліцеролу естерифіковані жирними кислотами, які мають лінійний карбоновий ланцюг з парним числом атомів карбону ( $C_{14}-C_{22}$ ) [19]. Відомо, що існує багато жирних кислот і, відповідно, ще більше різноманітних гліцеридів, оскільки гліцерол в оліях, часто, естерифікований трьома різноманітними кислотами. Принципову структуру рослинних олій, які мають у складі переважно тригліцериди, утворені гліцеролом та залишками жирних кислот, наведено на рис.1.1 [20].

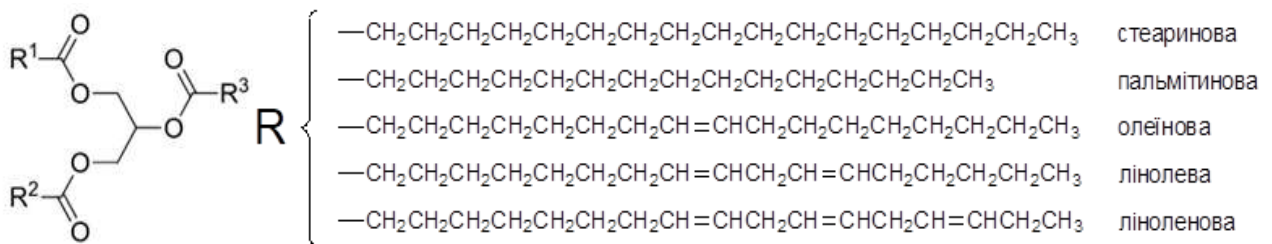


Рис. 1.1. Тригліцеридна структура рослинних олій ( $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  – залишки жирних кислот) [20].

Тригліцериди в рослинних оліях, зазвичай містять 5 або більше різних жирних кислот. Зв'язки в молекулах жирних кислот, в залежності від їх природи можуть бути насичені, ненасичені, ізольовані або спряжені [21]. Деякі ненасичені жирні кислоти можуть бути або мононенасичені (що містять один карбон-карбоновий подвійний зв'язок) або поліненасичені (що містять більше двох карбон-карбових подвійних зв'язків) [22]. У таблиці 1.1. наведено типовий хімічний склад жирних кислот різних рослинних олій [22, 23]. Крім тригліцеридів, вміст яких в оліях (висихаючі), складає приблизно 99 %, в них містяться, так звані, «малі» за вмістом компоненти (стерини, хлорофіли, каротиноїди, деякі вуглеводні, деякі вітаміни (A, D, E), фосфоаміноліпіди (лецитини та кефаліни), інозитофосфати, рослинні слизи, воски та сліди мінеральних солей) [19].

Таблиця 1.1.

**Типовий хімічний склад рослинних олій [22]**

Тип олії	Жирні кислоти у складі тригліцеридів рослинних олій, %				
	Насичені		Ненасичені		
	Стеаринова	Пальмітинова	Олеїнова	Лінолева	Ліноленова
Оливкова	7,5 – 20	0,5 – 5	65 – 85	3,5 – 20	0 – 1,5
Соняшникова	3 – 6	1 – 3	14 – 35	44 – 75	1 – 2
Соєва	7 – 11	2 – 6	22 – 34	43 – 56	7 – 10
Ляна	4 – 7	2 – 6	12 – 34	17 – 24	35 – 60

Слід підкреслити, що олії - це не індивідуальні сполуки, а суміші тригліцеридів різноманітних жирних кислот [19]. Тому, реальна структура окремих молекул гліцериду, або іншими словами, розподілення жирних кислот в олії, суттєво впливає на хімічні реакції цієї олії. Зокрема, залежно від природи функціональних груп виділяють такі типи реакцій для рослинних олій: за участю естерних груп (гідроліз тригліцеридів та перестерифікація); за участю вуглеводневих радикалів (приєднання водню (гідрування) і окиснення) [24].

У літературі описані приклади синтезу та використання полімерів на основі рослинних олій, зокрема соєвої, ляної, оливкової, кукурудзяної, рапсової тощо [25]. Як правило, такі полімери є екологічно чистими, низьковартісними і отримуються на основі доступної сировини. Описано їх використання як компонентів біореактивного палива, переважно біодизеля [26], а також для покриттів, адгезивів, ізоляторів, полімерних матриць для одержання композитів [27, 28, 29], фарб та лаків [11, 12, 13, 14, 30, 31,]. Неодноразово повідомлялося про їх використання в медицині (медичні структури, матеріали для тканинної інженерії) [32] та косметичних засобах (мила та шампуні, засоби для макіяжу, засоби догляду за шкірою, лосьйони тощо) [33, 34].

## **1.2 Синтез мономерів через взаємодію тригліцеридів рослинних олій з функціональними реагентами.**

Різноманітність функціональних груп в тригліцеридах рослинних олій сприяє ряду їх органічних перетворень з метою модифікації, зокрема гідроліз [35], перестерифікація [36], амідування естерних груп [37], гідрогенізація [38], окиснення [39, 40], полімеризація [41, 42], епоксидація [43], приєднання реагентів [44, 45, 46] та обміну [47], характерних для подвійних зв'язків у залишках жирних кислот [5, 48, 49]. Близько 90% перетворень тригліцеридів рослинних олій відбуваються через естерну групу, решта – перетворення алільних фрагментів [50].

У літературі наведені концептуально різні методи для одержання полімерів - оксиполімеризовані олії, поліестери [51], поліуретани [52,53], поліаміди, акрилати та епоксидні смоли на основі тригліцеридів олій [11, 54]. Слід підкреслити, що переважна більшість сучасних синтезів полімерів з рослинних олій передбачає застосування реакцій поліконденсації та оксиполімеризації. Окиснювальний механізм є одним з найбільш поширених методів отримання поперечно зшитих полімерів є полімеризація тригліцеридів з різними типами залишків ненасичених жирних кислот з одним або кількома подвійними зв'язками (ізольованими або спряженими) [55, 56, 57, 58] за схемою (Рис. 1.2.):

Оксиполімеризовані олії широко застосовуються при виготовленні полімерних матеріалів, оскільки вони мають високу в'язкість та хороші плівкоутворюючі властивості [54, 59]. Поперечно зшиті макромолекули були одержані через модифікацію олій вінільними мономерами у присутності радикальних ініціаторів (бензоїлпероксид, ди-трет-бутилпероксид) [60, 61].

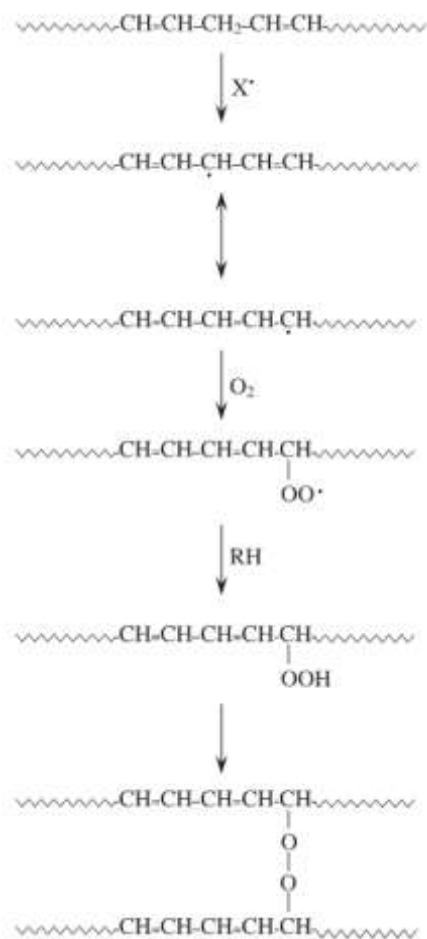


Рис. 1.2. Схема реакції оксиполімеризації [11]

З використанням тригліцеридів рослинних олій через поліконденсацію дикислот, діолів, дізоціанатів, епоксидацією ланцюгів ненасичених жирних кислот синтезовані поліестери, поліуретани, поліаміди та епоксидні смоли [11]. Поліестери є найбільш широко використовуваними біодеградабельними синтетичними полімерними біоматеріалами для тканинної інженерії та препаратів вивільнення ліків [62]. Ряд поліестерів на основі рослинних олій різноманітних структур та властивостей було одержано шляхом відновлення епоксидних олій різними ангідридами дикарбонових кислот у присутності каталізаторів, таких як третинні аміни, імідазоли або ацетилацетонат алюмінію [63, 64, 65, 66, 67].

Поліаміди з тунгової та соєвої олій були запропоновані для виробництва лаків та фарб з огляду на їхній тиксотропний характер [68]. Найбільш відомий

(понад 30 років) екологічно чистий полімер такого типу - Nylon 11, володіє хімічною стійкістю та низькою температурою холодостійкості [27, 69].

Створення біомономерів з відновлюваних ресурсів є багатообіцяючою платформою для синтезу та впровадження нових екологічно чистих індустріальних полімерних матеріалів [7].

Харісон та Вілер у роботі [70] показали, що швидкість полімеризації зменшується, при збільшенні ступеня ненасиченості акрилатів, які містять ацили ненасичених жирних кислот. Вони пояснили, що сповільнення швидкості полімеризації і низька ступінь конверсії пов'язана з взаємодією радикалів з рухомими атомами ацилів. При цьому утворюються нові радикали, що інгібують ріст полімерних ланцюгів (реакція передачі ланцюга, автоінгібування процесу). [70].

Чен та Буфкін, через реакцію естерифікації жирних спиртів акрилоїлхлоридом отримали ряд акрилатів жирних кислот, зокрема лінолеїлакрилат, олеїлакрилат та лаурилакрилат, та вивчили їхню здатність до кополімеризації. Ними показано, що наявність фрагментів жирних кислот в макромолекулах акрилатів обумовлює їхню полярність, що приводить до альтернатної кополімеризації з метилметакрилатом [3].

У наступній роботі [71] вони підтвердили результати досліджень Харісона [70] і показали, що наявність у структурі нових поліакрилатів фрагментів жирних кислот приводить до зниження швидкості полімеризації та величин молекулярних мас в результаті реакцій передачі. Збільшення вмісту ненасичених ацилів у кополімері сприяє також зниженню його температури склування. Разом з тим, автори запропонували механізми зшивання акрилатних кополімерів та вивчили їх фізико-механічні властивості [71].

Природні похідні поверхнево-активних речовин та мастильні добавки були отримані через амідування тригліцеридів аміноспиртами [72].

Танг з співавторами [5] описали синтез N-гідроксиалкіламідів та метакрилатних гідрофобних мономерів через взаємодію тригліцеридів рослинних олій з аміноспиртами за схемою (рис 1.3.):

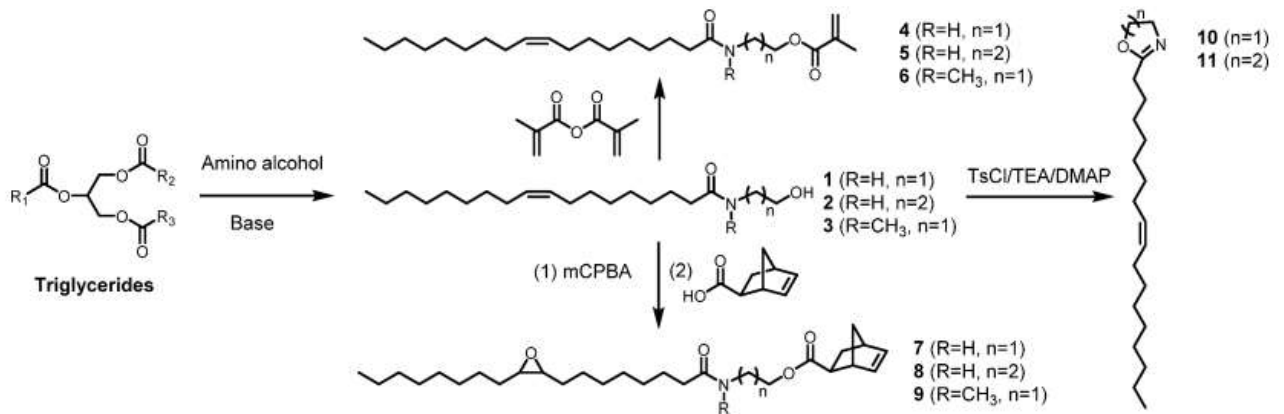
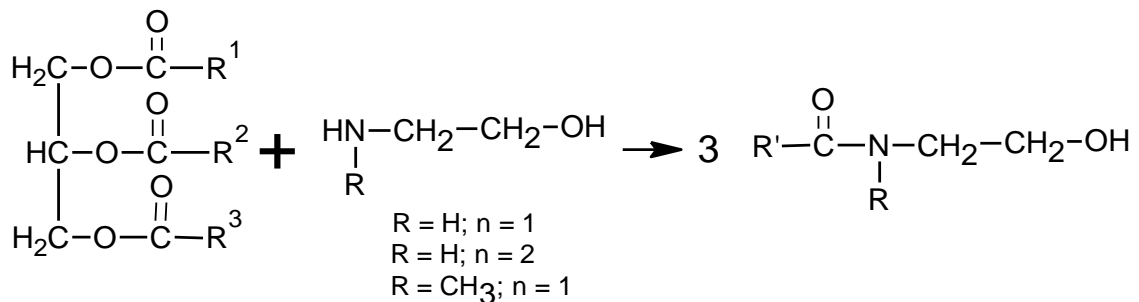
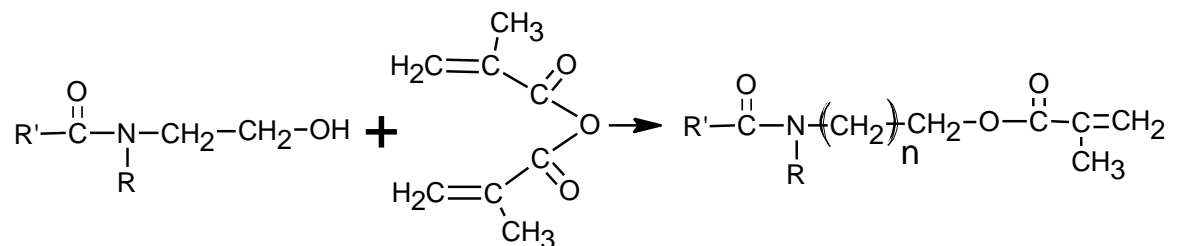


Рис. 1.3. Перетворення тригліцеридів у N-гідроксиалкіламіди та метакрилатні мономери [5]

У цій роботі запропоновано новий цікавий підхід до синтезу мономерів на основі тригліцеридів рослинних олій, який передбачає використання двостадійного процесу. На першій стадії відбувається взаємодія тригліцеридів з аміноспиртами з утворенням N-гідроксиалкіламідів за реакцією амідування:



Видно, що в якості реагента використано аміноспирти етаноламін (R=H, n=1), 3-аміно-1-пропанол (R=H, n=2), N-метилетаноламін (R=CH<sub>3</sub>, n=1), що надає можливість синтезу широкого асортименту нових мономерів. На другій стадії через взаємодію N-гідроксиетиламідів  $\text{R}'\text{-C}(\text{O})\text{-N}(\text{R})\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH}_2\text{OH}$  з ангідридом метакрилової кислоти одержують мономери відповідної структури:





У такий спосіб було синтезовано метакрилатний мономер на основі високоолеїнової соєвої олії:



Дослідження його вільнорадикальної полімеризації показало, що подвійні зв'язки у ланцюгах жирних кислот залишаються незмінними в ході реакції. Разом з тим, синтезовані метакрилатні мономери на основі високоолеїнової соєвої олії, залежно від природи відгалужень у бічному ланцюзі, мають широкий діапазон температур склування [5]. В розвиток цих досліджень Танг з співавторами, використали понад двадцять аміноспиртів для встановлення механізму амідуння рослинних олій, зокрема високоолеїнової соєвої олії [73]. Залежно від природи ацилу жирної кислоти і амідних структур, такі полімери мають широкий діапазон температур склування – в межах від в'язко-пружних матеріалів до термопластів. Показана також можливість регульованого гідрування ненасичених подвійних зв'язків, що забезпечує контроль термічних та механічних властивостей полімерів [73].

В роботі [74] показано, що висока реакційна здатність вінільної групи акрилатних мономерів на основі рослинних олій зумовлює перебіг їхньої полімеризації та кополімеризації за вільнорадикальним механізмом. В роботах [75, 76] вперше запропоновано методи синтезу та очищення нового мономеру виділеного з горіхів кешю – карданолу (рис. 1.4). Досліджена його реакційна здатність в реакціях кополімеризації.

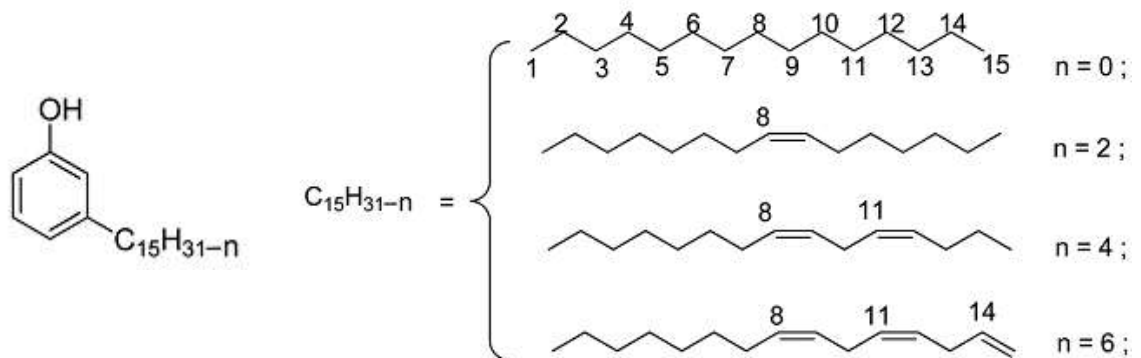


Рис. 1.4. Структура карданолу [75]

Наявність у будові мономеру на основі карданолу фенольної гідроксильної групи та алкільного ланцюга  $\text{C}_{15}$  у поєднанні з ароматичним

кільцем надає карданолу значні можливості для синтезу різних продуктів з певними властивостями, в залежності від реакційної здатності кожної з цих функцій (рис. 1.4.).

Полімери на основі карданолу мають регульовану гнучкість через "внутрішню пластифікацію", що виникає внаслідок наявності довгого бічного ланцюга. Разом з тим, наявність гідрофобних фрагментів надає полімерним матеріалам на його основі певні гідрофобні властивості. Слід відмітити, що карданол володіє антимікробними та антитермічними властивостями і очевидно, в певних умовах може їх надавати кополімерам на його основі. Він сумісний з широким діапазоном полімерів, таких як алкіді, меламіни, поліестери тощо (рис. 1.5.) [75].

У роботі [76] запропоновано шляхи синтезу блоків з карданолу одно- чи двостадійним методом. Зокрема: 1) димеризація / олігомеризація карданолу, для підвищення функціональності карданолу; 2) синтез реакційноздатних амінів у присутності тіоену; 3) епоксидація та (мет) акрилування карданолу для синтезу полімерів та матеріалів з оксирановими чи (мет) акрилатними групами.

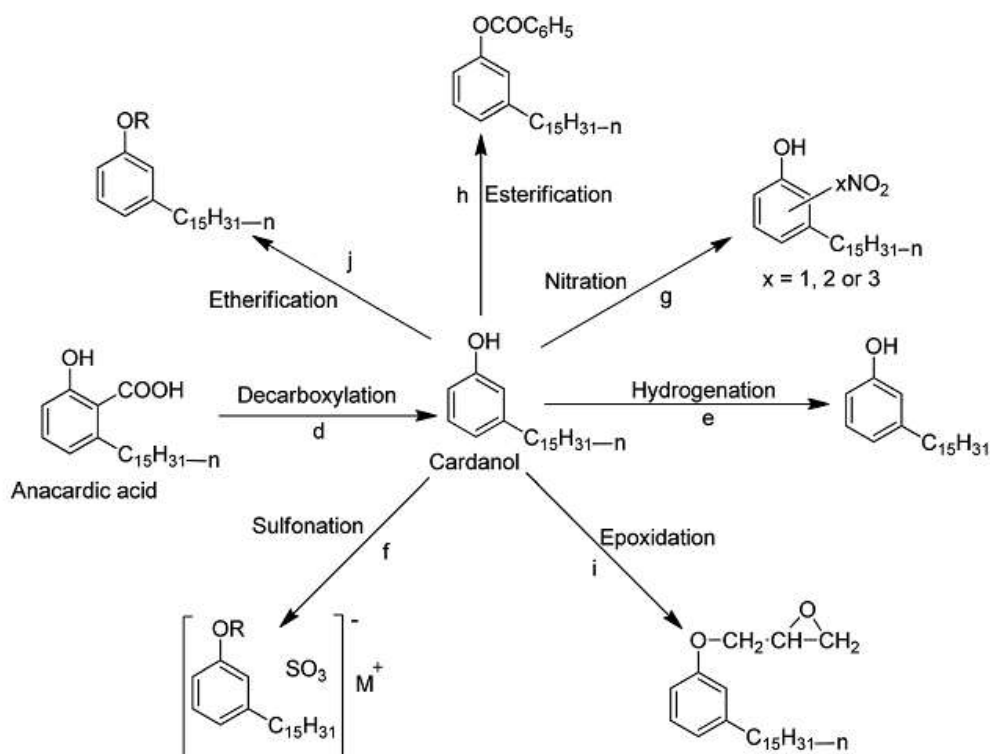


Рис. 1.5. Реакційні продукти з карданолу [75].

Особливістю мономерів на основі карданолу та їхніх полімерних похідних є наявність ароматичних фрагментів та залишків жирних кислот у їхній структурі. Авторами продемонстровано, що полімерні матеріали на основі карданолу мають багатообіцяючі властивості для одержання покриттів, зокрема покращують їхні механічні та термічні властивості [76].

### 1.3 Синтез мономерів через перестерифікацію тригліцеридів рослинних олій.

В останні роки показано, що важливим методом синтезу мономерів на основі рослинних олій є їх перестерифікація [6].

Перестерифікація (рандомізація) – це хімічна реакція, при якій здійснюється обмін структурних елементів ацилів тригліцеридів рослинних олій та алкілів у молекулі реагенту за схемою [77]:

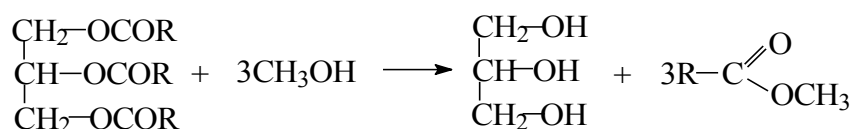


Видно, що під час цієї реакції, в одержаних продуктах, алкіл спирту R' та алкіл естеру R'' помінялися місцями. Перестерифікація буває наступних типів:

1. Обмін залишками (алкілами, ацилами) між певним ацилом у молекулі гліцериду та алкілом у реагенті - молекулі спирту (алкоголіз); 2. Обмін залишками (алкілами, ацилами) між певним ацилом у молекулі гліцериду та у молекулі реагенту - кислоти (ацидоліз) [19, 78].

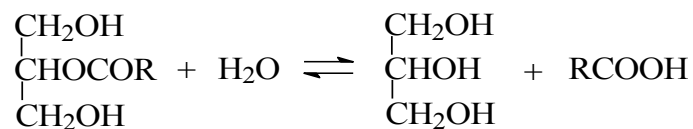
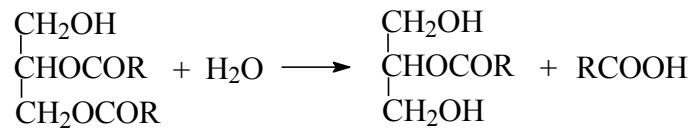
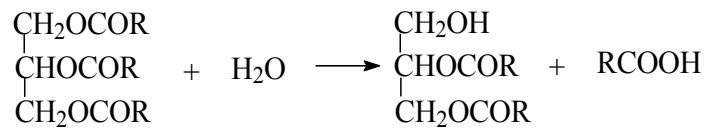
Механізм реакції перестерифікації подібний механізму утворення естерів жирних кислот через взаємодію відповідних кислот та спиртів [19].

Реакція алкоголізу дуже подібна на реакцію гідролізу, але замість молекули води, в реакції приймає участь спирт [19].



Відомо, що такі тетрамолекулярні реакції практично не здійснюються, а зазвичай, є багатоступневими, які складаються з ряду бімолекулярних реакцій.

Так на прикладі гідролізу можна зобразити гідроліз тригліцериду, зокрема три стадії процесу, кожна з яких є бімолекулярною реакцією [24]:



Ганстоуном було запропоновано теорію [79], згідно якої при утворенні тригліцеридів спочатку відбувається естерифікація вторинних гідроксильних груп гліцеролу ненасиченими кислотами (олеїною, лінолевою, ліноленовою), а потім, естерифікуються дві первинні гідроксильні групи. Показано, що порядок утворення ди- та моногліцеридів при гідролізі/алкоголізі тригліцеридів є зворотнім порядку, який спостерігається при естерифікації жирних кислот гліцеролом [19]. Зазвичай, реакція метанолізу (алкоголізу), в даному випадку, також відбувається ступенево. При звичайному нагріванні тригліцеридів жирних кислот зі спиртом, реакція не відбувається. Обов'язково потрібний катализатор. За назвою спирту реакцію називають «метанолізом», або «етанолізом» і т.д. [19].

У роботах [80, 81, 82] розглянуто і вивчено двоступеневий процес перестерифікації рослинних олій етанолом/метанолом з метою одержання біопалива на основі поновлюваної сировини. Отримані етилові естери, володіють необхідними значеннями густини, в'язкості та теплоутворювальної здатності, безпечні при експлуатації та зберіганні, що дозволило замінити звичне дизельне паливо паливом з відновлювальної сировини (біодизель).

У роботі [6] вперше, через одностадійний процес за реакцією прямої перестерифікації тригліцеридів соєвої олії N-(гідроксиетил)акриламідом,

синтезовано новий вінільний мономер – 2-N-акрилоїламіноетиллінолеат («соєвий» мономер, СМ) (рис. 1.6.).

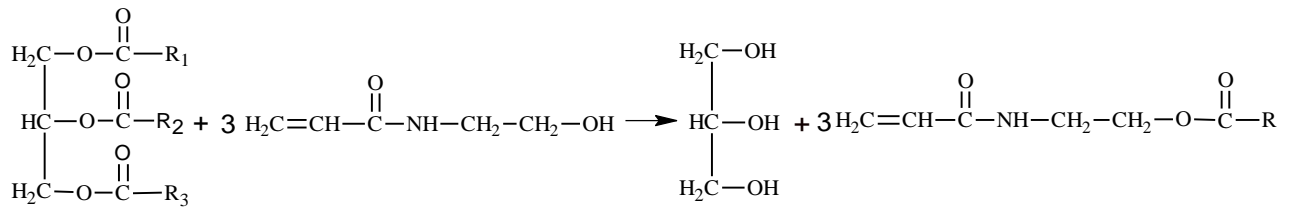


Рис.1.6. Схема синтезу акрилового мономера на основі соєвої олії, де  $R_1, R_2, R_3$  - насичені або ненасичені ланцюги жирних кислот з одним або декількома подвійними зв'язками [6]

Очевидно, що N-гідроксиетилакриламід треба розглядати, як реагент подібний за структурою до спирту ROH, де залишком R- є ненасичений фрагмент  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ . В процесі алкоголізу відбувається обмін залишками між тригліцеридом і N-гідроксиетилакриламідом з утворенням відповідних мономерів за схемою (рис. 1.6.) [6].

Особливістю вінільного мономера на основі соєвої олії є наявність в структурі акрилоїламідного фрагменту, який визначає його реакційну здатність у реакціях вільнорадикальної полімеризації (реакції росту макроланцюга). Разом з тим, наявність у молекулі ацильного залишку жирної кислоти, який містить два подвійних зв'язки і, відповідно, алільні (рухомі) атоми водню в  $\alpha$ -положенні до подвійних зв'язків, обумовлює те, що при радикальній полімеризації «соєвого» мономеру одночасно відбуваються реакції росту макроланцюга та передачі ланцюга, за участю алільних (рухомих) атомів водню з утворенням малоактивних радикалів. Це істотно впливає на швидкість та ступінь полімеризації. Формування макроланцюгів полімерів на основі 2-N-акрилоїламіноетиллінолеату відбувається через вінільний зв'язок, тоді як подвійні зв'язки в залишках ненасичених ацилів – в бокових відгалудженнях макромолекул, практично не беруть участі в реакціях росту ланцюга. В результаті реакції полімеризації утворюються лінійні макромолекули [6]. Разом з тим, наявність алільних (рухомих) атомів водню в  $\alpha$ -положенні в ацилах (в

бокових відгалуженнях) приводить до автоінгібування процесу, зменшення швидкості полімеризації та величин молекулярних мас полімерів. Одержані в роботі [6] результати досліджень співпадають з даними робіт Харісона та спів. [70], Буфкіна та Чена [3, 5, 71], Танга [73]. Безумовно, що цей феномен пов'язаний з будовою мономерів і наявністю ефекту автоінгібування. Дослідження кінетики полімеризації сполук, що містять алільні фрагменти, які є найбільш ефективними агентами передачі ланцюга, показали, що швидкість полімеризації знижується з підвищенням концентрації алільних фрагментів в реакційній суміші, що пов'язано з перебігом деградаційної передачі ланцюга на алільний фрагмент. Алільний радикал який утворюється в результаті цієї реакції стабілізований спряженням (стабільний) і практично не здатний продовжувати ланцюгову реакцію. Тому реакція передачі ланцюга в цих випадках еквівалентна мономолекулярному обриву [136].

Приймаючи до уваги результати роботи [6] (значення констант кополімеризації,  $Q$ - $e$  параметри) можна зробити висновок, що в вільнорадикальній кополімеризації 2-N-акрилоїламіноетиллінолеату з стиреном, метилметакрилатом та вінілацетатом, «соєвий» мономер в реакціях кополімеризації поводить себе як звичайний вінільний мономер. Отримані макромолекули здатні до окиснювальних реакцій, утворення полімерів зшитої структури та формування полімерних покриттів [6].

#### **1.4. Емульсійна та мініемульсійна полімеризація гідрофобних мономерів, як метод одержання водостійких полімерних матеріалів**

Полімеризація в емульсіях – це один з найрозповсюджених промислових методів полімеризації мономерів в гетерогенних умовах, який приводить до утворення водних дисперсій полімерів. В залежності від розміру частинок, які формуються та агрегативної стійкості, емульсії поділяють на три типи – макроемульсії (традиційні), мініемульсії та мікроемульсії.

Макроемульсії мають найбільший розмір крапель (1-100 мкм) та низьку стійкість (низьку стабільність). Під час синтезу таку систему необхідно

постійно перемішувати для того, щоб краплі, які можуть коалесцювати, розбивалися і гетерогенна система не розшаровувалась. В початковий момент, в емульсії присутні краплі мономеру, які стабілізовані емульгатором та міцели з емульгатора. Нуклеація, тобто, «зародження полімерно-мономерних частинок», може одночасно проходити за трьома механізмами: міцелярному, гомогенному та в краплинах [83].

Емульсійна полімеризація гідрофобних мономерів застосовується для виробництва водних полімерних дисперсій і обмежується значеннями їхньої водорозчинності, оскільки їхні молекули повинні дифундувати через водну фазу у зростаючі частинки полімеру [83]. Тим не менш, гідрофобні мономери, такі як 2-етилгексилакрилат або VeoVa 10, що мають водорозчинність на два порядки нижче від стирену, успішно кополімеризовані з іншими звичайними мономерами через емульсійну кополімеризацію [84]. Це дозволило покращити гідрофобність покриттів на їхній основі та сприяти їхній комерціалізації [85]. Разом з тим, виникає необхідність удосконалення емульсійної полімеризації високогідрофобних мономерів, розчинність яких на 3 порядки нижча від стирену. Одним з найбільш перспективних методів створення гідрофобних полімерних матеріалів є їхня емульсійна кополімеризація, особливо з функціональними мономерами.

Інший тип емульсій, це мікроемульсії, які характеризуються найменшим розміром крапель порядку 10-100 нм і є термодинамічно стійкі. Міжфазний натяг і поверхнева енергія в таких емульсіях близькі до нуля. Однак, для утворення мікроемульсій потрібно додавати більшу кількість емульгатора, в порівнянні з макроемульсіями. Формування частинок відбувається переважно за механізмом нуклеації в міцелах [86].

Проміжним типом між макроемульсіями і мікроемульсіями є мініемульсії. Мініемульсії дають стабільні, ретельно дисперговані краплі з розміром 50-500 нм.

Головною особливістю мініемульсійної полімеризації в порівнянні з макроемульсійною є використання поряд зі звичайним поверхнево-активним

стабілізатором емульсії (емульгатором, ПАР), так званого «осмотичного» агента, який зупиняє, перешкоджає процесу освальдського визрівання крапель (тобто, процес перетікання мономеру з дрібних крапель у великі, при цьому дрібні краплі поступово зникають). Характерною особливістю мініемульсій є відсутність в системі вільних міцел ПАР, внаслідок чого, нуклеація макроланцюгів здійснюється в краплях. На відміну від мікроемульсій, мініемульсії не є термодинамічно стабільні, а мають тільки кінетичну стабільність, тому для створення мініемульсій необхідно докласти сильні зсувні зусилля [86].

Спроби одержати покриття на основі водорозчинних алкідних смол, одержаних з малеїнізованих тригліцеридів олій були описані Соломоном [20] та в роботах [87, 88, 89]. Разом з тим, одержання водних полімерних дисперсій (латекси, емульсії) з рослинних олій залишається складною проблемою через їхню високу гідрофобність [3, 18, 70, 71]. Надзвичайно низька водорозчинність рослинних олій обмежує їхнє транспортування у воді під час емульсійної полімеризації [90, 91].

У процесі мініемульсійної полімеризації, на відміну від звичайної емульсійної, поверхнево-активна речовина використовується для стабілізації великої площі поверхні невеликих крапель мономеру. Тому, коли у системі утворюються вільні радикали, вони безпосередньо входять у мономерні краплі, утворюють частинки полімеру, що робить їх переважними центрами зародження полімер-мономерних частинок. Завдяки утворенню крапель зникає необхідність дифузії через водну фазу мономерів та інших нерозчинних у воді компонентів, що дозволяє одержувати водні полімерні дисперсії чи емульсійні полімери на основі високогідрофобних мономерів [92, 93].

Певні перспективи створення гідрофобних покриттів пов'язують з застосуванням водних емульсій на основі високогідрофобних мономерів з рослинних олій [94]. Безумовно, що це потребує розробки нових підходів до проведення водоемульсійної полімеризації за участю таких гідрофобних мономерів.



У роботі [4] розглянуто синтез та властивості нових полімерів на основі лінолевої кислоти та гліцидилметакрилату через вільнорадикальну мініемульсійну полімеризацію. Особливості кінетики, характеристики полімерів та властивості плівок на їхній основі були порівняні з характеристиками полімеру на основі олеїнової кислоти.

## **1.5. Шляхи застосування полімерних матеріалів на основі рослинних мономерів**

### **1.5.1. Пластифікаційні властивості полімерних матеріалів на основі похідних рослинних олій**

Пластифікатори є важливим класом низькомолекулярних нелетких сполук, які широко використовуються як добавки у виробництві полімерів [95]. В останнє десятиліття світова продукція пластифікаторів зросла до 5 млн. тонн на рік. Вони застосовувались у виробництві приблизно 60 полімерів різних типів [96]. Розрізняють дві принципово різні групи методів пластифікації: фізико-хімічні (пластифікація) — внаслідок введення в полімер низькомолекулярних чи високомолекулярних речовин змінюється інтенсивність молекулярних взаємодій у системі; хімічні (внутрішня пластифікація) — внаслідок зміни хімічної будови ланок полімеру в процесі синтезу, або шляхом полімераналогічних перетворень полімеру відбувається зміна властивостей, що стабільні у часі [97]. Функція пластифікаторів полягає в тому, щоб зменшити міжмолекулярні взаємодії у макромолекулах, тим самим збільшити рухливість ланцюга. Включення їх в полімерну матрицю зменшує температуру склування ( $T_g$ ), деформаційну напругу, твердість, щільність, в'язкість, електростатичний заряд полімеру [97, 98]. Разом з тим, збільшує гнучкість полімерної матриці, стійкість до руйнування, впливає також на ступінь кристалічності, оптичну чіткість, електропровідність, вогнестійкість, здатність до біорозпаду [96, 99, 100]. За IUPAC пластифікатор це "речовина, яка включена у матеріал (як правило, пластик або еластомер), щоб збільшити його гнучкість, міцність або пластичність". Найпоширенішим пластифікатором є

ді(2-етилгексил) фталат, також відомий як діоктилфталат. Слід відмітити, що використання фталатів сильно обмежуються через проблеми з токсичністю, яка пов'язана з міграцією фталатів з кінцевих пластиків (наприклад ПВХ) [101]. Відоме широке коло пластифікаторів - деякі естери жирних кислот, бензоати, тартрати та хлоровані вуглеводні, естери адипінової, азелаїнової та себацинової кислот. В останні часи відбувається пошук пластифікаторів на основі натуральних продуктів, одержаних з поновлюваної біосировини. Більше того, пластифікатори на основі полімеру з природних ресурсів (наприклад, з рослинних олій) можуть мати меншу здатність до міграції з матеріалу через більш високий рівень міжмолекулярних взаємодій між (макро)молекулами пластифікатора та полімерної матриці [98].

Особливий інтерес представляють нові біомономери на основі рослинних олій, які можуть забезпечити внутрішньомолекулярну пластифікацію полімерів. В цьому випадку зникає проблема міграції пластифікаторів та відповідно, відсутня проблема токсичності кінцевих полімерів. Вільнорадикальна ланцюгова кополімеризація є ефективним способом синтезу майже необмеженої кількості різних макромолекул за рахунок зміни характеру та/або кількості двох або більше мономерів, а також для створення отриманих макромолекул з особливо бажаними властивостями [12, 97]. Зокрема, кополімеризація другого мономера в структурі полімеру може пластифікувати отриманий матеріал шляхом зниження міжмолекулярних взаємодій між ланцюгами, тим самим пом'якшуючи полімери та зменшуючи температуру склування (внутрішня пластифікація) [13, 14].

Відомі певні типи біопластифікаторів - це епоксидовані рослинні олії (соєва, лляна, рицинова та соняшникова) та естери жирних кислот [102, 103]. Епоксидована соєва олія - відомий пластифікатор на основі соєвої олії, що становить близько 70% від загального виробництва епоксидних пластифікаторів [98, 104]. Також, епоксидовані тригліцериди та їхні естери знайшли важливе застосування як біопластифікатори та добавки для

полівінілхлориду завдяки відмінній термо- та світлостійкості, наданій оксиранами [105, 106]

Фабра та співавтори продемонстрували, що додавання олеїнової кислоти в гідрофільні казеїнатні плівки пластифікує отриманий матеріал, покращує механічні властивості плівок і збільшує їхню водонепроникність [107].

### **1.5.2. Синтез захисних гідрофобних покриттів на основі рослинних мономерів**

Сучасні вимоги до якості покриттів зумовлюють створення дисперсій, що забезпечують високоефективні захисні властивості покриттів на їхній основі, зокрема високу стійкість до впливу різних факторів (антибактеріальний вплив, антикорозійність, водостійкість, стійкість до плям, до дії розчинів) [108, 109]. Дослідження в області дизайну полімерів направлені на забезпечення більш ефективних бар'єрних властивостей покриттів через збільшення гідрофобної природи полімерів. Це, в свою чергу, вимагає синтезу нових гідрофобних мономерів та їхньої ефективно та продуктивно полімеризації [110]. Водонепроникність є однією з найважливіших особливостей захисного покриття, і пошук шляхів для створення покриттів, які можуть задовольнити цю та інші вимоги, що ставляться до сьогоденних матеріалів, є поширеним предметом досліджень протягом кількох десятиліть [85, 111, 112]. Використання матеріалів з посиленою гідрофобністю, переважно під час синтезу зв'язувального матеріалу, що у підсумку становитиме остаточне покриття виявилось досить складним [93, 112, 113, 114]. З довгого списку компонентів, що включають у стандартні покриття, зводиться до мінімуму використання молекул гідрофільного характеру, таких як поверхнево-активні речовини, ініціатори та буферні солі для того, щоб максимально підвищити водонепроникність [112, 115, 116, 117].

Проведені дослідження показали [118], що карданол-формальдегідні смоли проявляють не лише хороші пластифікаційні властивості, але і гідрофобну поведінку, що робить смолу водонепроникною і стійкою до вивітрювання.

У роботі [119] досліджено захисні властивості смоли на основі рицинової олії. Як зразок для досліджень використовували дерев'яну плиту середньої щільності, що обробляли смолою та перевіряли водонепроникність. Дослідження плити, що була покрита поліуретановою смолою на основі касторової олії (нанесені 3 шари), показали зниження вологи. Зразки, покриті цим матеріалом, після 24 годин занурення у воду набувають 0,74% водоабсорбції, тоді як необроблена плита має 114%. Таким чином, у роботі показано, що поліуретанова смола на основі касторової олії була найкращою гідроізоляцією, випробуваною на дерев'яній плиті середньої щільності. Використання смол на основі рослинних олій для гідроізоляції дерев'яних матеріалів є ефективним, екологічно чистим та альтернативним процесом [119].

\*\*\*

З огляду літератури можна зробити висновок, що в останнє десятиріччя суттєво зросла увага дослідників до синтезу мономерів та полімерів на основі рослинних олій завдяки ряду їхніх унікальних властивостей: біодеградабельності, біосумісності, гідрофобності та нетоксичності. Синтезовано ряд мономерів з рослинних олій різної будови та природи. Разом з тим, запропоновані методи їхнього синтезу багатостадійні, переважно двостадійні. Вдалим методом синтезу мономеру на основі рослинних олій є перестерифікація соєвої олій N-гідроксиетилакриламідом, одною з переваг якого є його одностадійність. З використанням цього методу вперше синтезовано, з високим виходом, новий мономер – 2-N-акрилоїламіноетиллінолеат. Показано, що його полімеризація супроводжується рядом ускладнень. Зокрема, наявність реакцій передачі ланцюга на ненасичений ацил в бокових відгалуженнях ланок мономеру в макромолекулах приводить до зменшення швидкості полімеризації та молекулярних мас, збільшення полідисперсності, тощо. Приймаючи до уваги ці недоліки, можна стверджувати, що доцільно синтезувати новий рослинний мономер на основі тригліцеридів оливкової олії.

Очевидно, що застосування оливкової олії, як вихідної сировини, обумовить певну будову «оливкового» мономеру - наявність тільки одного подвійного зв'язку в ацильному залишку жирної кислоти, у порівнянні з відомим «соєвим» мономером (два подвійні зв'язки в ацилі жирної кислоти). Передбачається, що така відмінність знизить можливість його участі у реакціях передачі ланцюга, забезпечить перебіг реакцій полімеризації до високих конверсій та формування полімерів (кополімерів) з вищою молекулярною масою у порівнянні з «соєвим» мономером. Аналіз літературних даних показав, що кінетика полімеризації вінільних мономерів, які одержані з рослинних олій практично не досліджувалася. Для кращого розуміння процесу полімеризації, з метою усунення наведених недоліків, важливим є вивчення механізмів реакції та особливостей кінетики вільнорадикальної полімеризації гідрофобних мономерів на основі рослинних олій. Наступним, не менш важливим кроком є дослідження особливостей кополімеризації нових мономерів з іншими вінільними мономерами, визначення їхніх констант кополімеризації та  $Q$ -е параметрів. Показано, що зручним і ефективним методом одержання кополімерів на основі гідрофобних мономерів є їхня емульсійна та мініемульсійна полімеризація, які дозволяють синтезувати латексні кополімери та плівкоутворювачі на їхній основі з регульованими фізико-механічними властивостями [15]. Разом з тим, емульсійна полімеризація гідрофобних та високогідрофобних мономерів має науковий і практичний інтерес, оскільки топохімія і кінетичні параметри цих процесів вивчені недостатньо, при тому що вони надзвичайно перспективні для створення гідрофобних полімерних матеріалів та покриттів.

Таким чином, мономер на основі оливкової олії може бути використаний як альтернатива традиційним полімерам нафтохімічного походження, для одержання гідрофобних покриттів, наприклад для будівельних конструкцій, оздоблення інтер'єрів будинків, офісів та меблів, адгезивів, систем доставки ліків, гідрогелів, тощо.

## РОЗДІЛ 2

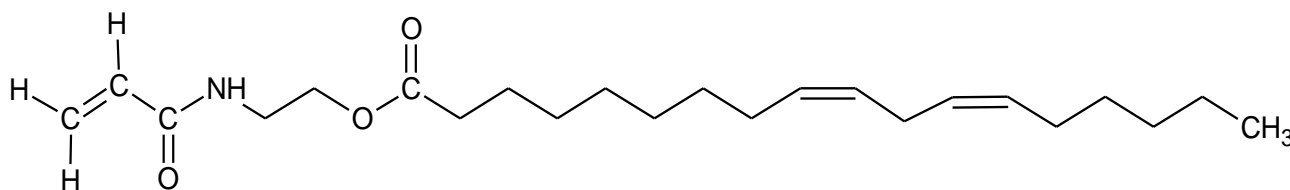
### ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

#### 2.1. Вихідні речовини

*Оливкова олія* (Bertolli, Хюстон, США) – нерафінована, густина  $912 \text{ кг/м}^3$ , молярна маса  $894,15 \text{ г/моль}$ ,  $n_d^{20}=1,469$ ; йодне число –  $90 \text{ г I}_2/100\text{г}$ .

*N-гідроксиетилакриламід* (TCI America) – молярна маса  $115,13 \text{ г/моль}$ ;  $t_{\text{кип}}=402 - 403 \text{ К}$ ; густина  $1111 \text{ кг/м}^3$ ;  $n_d^{20}=1,505$ . Вміст основної речовини –  $98,0\%$ , використовувався без додаткового очищення.

*2-N-акрилоїламіноетиллінолеат* – мономер синтезували через перестерифікацію тригліцеридів соєвої олії N-гідроксиетилакриламідом за методикою [6]. Густина  $963 \text{ кг/м}^3$ , середня молярна маса  $377,3 \text{ г/моль}$ ,  $n_d^{20}=1,478$ ; йодне число  $149 \text{ г I}_2/100\text{г}$ ;



**Вінільні мономери:** *Стирен* (Aldrich) – молярна маса  $104,15 \text{ г/моль}$ ; густина  $906 \text{ кг/м}^3$ ;  $n_d^{20}=1,5469$ ; *Вінілацетат* (TCI America) – молярна маса  $86,09 \text{ г/моль}$ ; густина  $934 \text{ кг/м}^3$ ; *Метилметакрилат* (TCI America) – молярна маса  $100,12 \text{ г/моль}$ ;  $t_{\text{кип}} = 373-374 \text{ К}$ ; густина  $935 \text{ кг/м}^3$ ;  $n_d^{20}=1,4150$ . Перед використанням очищували перегонкою під вакуумом за методикою [123], мономер зберігали охолодженим.

**Ініціатори, каталізатори:** *Персульфат амонію* (VWR) – молярна маса  $228,2 \text{ г/моль}$ ;  $t_{\text{топл}} = 393 \text{ К}$ ; густина  $1982 \text{ кг/м}^3$ . Використовували без додаткового очищення. Зберігали охолодженим. *Динітрил азо-біс-ізомасяної кислоти* (ДАК) (Aldrich) – молярна маса  $164,21 \text{ г/моль}$ ; густина  $808 \text{ кг/м}^3$ ;  $n_d^{20}=1,368$ , зберігали охолодженим. *Гідроксид натрію* (Merck) – молярна маса  $40,0 \text{ г/моль}$ . Використовували як каталізатор перестерифікації оливкової олії.

**Інші реактиви:** *Іонол* (TCI America) – молярна маса  $220,35 \text{ г/моль}$ ;  $t_{\text{топл}} = 343 \text{ К}$ ; густина  $1030 \text{ кг/м}^3$ . Використовували без додаткового очищення.

*Додецилсульфат натрію* (VWR) – молярна маса 288,38 г/моль; густина 1010 кг/м<sup>3</sup>;  $t_{\text{топл}} = 479$  К;  $n_d^{20} = 1,461$ .

*Хлорид натрію* (Merck) - молярна маса 58,44 г/моль; густина 2165 кг/м<sup>3</sup>;  $n_d^{20} = 1,5442$ .

*Сульфат магнію* (Merck) – молярна маса 120,37 г/моль; густина 2660 кг/м<sup>3</sup>;  $n_d^{20} = 1,523$ ; використовували для осушування мономеру на основі тригліцеридів оливкової олії.

*Ацетат натрію* (Merck) – молярна маса 82 г/моль;  $n_d^{20} = 1,464$ ;

*Барвник, Blue 70* – молярна маса  $\approx 1000$  г/моль;  $t_{\text{топл}} = 523$  К.

**Розчинники** використовували марок “ХЧ” або “ОСЧ”, додатково очищали за методиками [128, 129].

*Ацетон*:  $d_4^{20} = 792$  кг/м<sup>3</sup>;  $n_d^{20} = 1,359$ ;  $t_{\text{кип}} = 329$  К.

*Гексан*:  $d_4^{20} = 660$  кг/м<sup>3</sup>;  $n_d^{20} = 1,375$ ;  $t_{\text{кип}} = 341$  К.

*Диметилсульфоксид*:  $d_4^{25} = 1100$  кг/м<sup>3</sup>;  $n_d^{20} = 1,479$ ;  $t_{\text{кип}} = 462$  К.

*Дихлорметан*:  $d_4^{20} = 1327$  кг/м<sup>3</sup>;  $n_d^{20} = 1,423$ ;  $t_{\text{кип}} = 312,6$  К.

*Метанол*:  $d_4^{20} = 792$  кг/м<sup>3</sup>;  $n_d^{20} = 1,3288$ ;  $t_{\text{кип}} = 337,5$  К.

*1-Октанол*:  $d_4^{20} = 824$  кг/м<sup>3</sup>;  $n_d^{20} = 1,4295$ ;  $t_{\text{кип}} = 468$  К.

*Тетрагідрофуран*:  $d_4^{20} = 889$  кг/м<sup>3</sup>;  $n_d^{20} = 1,4050$ ;  $t_{\text{кип}} = 339$  К.

*Толуен*:  $d_4^{20} = 911$  кг/м<sup>3</sup>;  $n_d^{20} = 1,419$ ;  $t_{\text{кип}} = 383,6$  К.

*Хлороформ*:  $d_4^{20} = 1492$  кг/м<sup>3</sup>;  $n_d^{20} = 1,445$ ;  $t_{\text{кип}} = 334,2$  К.

## 2.2. Методики проведення синтезів та експериментів

### 2.2.1. Методика синтезу 2-N-акрилоїламіноетилолеату.

Для синтезу мономеру на основі оливкової олії було використано видозмінену методику [6]. У круглодонну колбу (500 мл) з магнітною мішалкою завантажували близько 115 г N-гідроксиетилакриламід, 150 г оливкової олії (мольне співвідношення N-гідроксиетилакриламід : тригліцерид як 5,9 : 1), 150 мл тетрагідрофурану і 0,1 г іонолу. Реакційну суміш нагрівали до 313 К, при перемішуванні додавали каталітичну кількість лугу (1,5 г) і витримували до повної гомогенізації мономерної суміші. Після цього реакційну суміш залишали за кімнатної температури та перемішуванні протягом 12 год.

Для очищення від непрореагованих вихідних речовин реакційну суміш розводили  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100 мл) і промивали 4 – 5 рази 5 %-вим водним розчином солі ( $\text{NaCl}$ , 2 л). Після промивки продукт осушували безводним сульфатом магнію, центрифугували і відганяли розчинник у вакуумі. Одержували 170 г мономеру (вихід – 90 %). Структуру мономеру підтверджували ІЧ- та  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопією.

### **2.2.2. Методика гомополімеризації 2-N-акрилоїламіноетилолеату.**

Синтез гомополімеру проводили вільнорадикальною полімеризацією мономеру (1 моль/л) в толуені, в присутності ДАК (0,038 моль/л) за методикою [6]. Реакційну суміш продували аргоном при кімнатній температурі протягом 10 хв і витримували у діапазоні 343 – 358 К протягом 4 год, відбираючи проби для контролю процесу. Отриманий гомополімер очищали переосадженням у метанолі до повного видалення непрореагованих мономерів та сушили при кімнатній температурі до сталої маси. Структуру гомополімеру підтверджували ІЧ- та  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопіями.

### **2.2.3. Методика кополімеризації 2-N-акрилоїламіноетилолеату з вінільними мономерами (стиреном та вінілацетатом) у розчині [120]**

Мономер (0,4 – 2 г), стирен або вінілацетат (0,1 – 0,5 г) та ДАК (0,04 г, 0,038 М) розчиняли у 5 мл толуену при перемішуванні. Реакційну суміш продували аргоном при кімнатній температурі протягом 10 хв, та витримували при 333 К протягом 2 год. Кополімеризацію проводили до конверсії мономерів 10-15 % (визначали гравіметрично). Отриманий кополімер виділяли та очищали переосадженням в метанол (кополімер з стиреном) або в суміш метанол-вода (кополімер з вінілацетатом), висушували при кімнатній температурі в струмені азоту до сталої маси. Отримані кополімери 2-N-акрилоїламіноетилолеату зі стиреном/вінілацетатом добре розчинні у дихлорметані, хлороформі, етилацетаті, гептані, толуені, діоксані та тетрагідрофурані, менш розчинні у ацетоні, диметилформаміді. Структуру та склад кополімерів підтверджували  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопією.



#### **2.2.4. Методика емульсійної кополімеризації 2-N-акрилоїламіноетилолеату або 2-N-акрилоїламіноетиллінолеату з вінільними мономерами (стирен, метилметакрилат та вінілацетат) [94]**

У круглодонну колбу (25 мл) оснащену магнітною мішалкою зважували додецилсульфату натрію (0,24 г, 5 % мас. у розрахунку на олеофазу) та 9,2 г води. Перемішували з продувкою невеликим потоком аргону. До розчину додавали розчин ацетату натрію (0,0224 г в 1 г води, 0,2 % мас. в розрахунку на водну фазу). Для приготування преемульсії, при інтенсивному перемішуванні (1000 об/хв) додавали по краплях підготовлену заздалегідь олеофазу (0,24 або 0,96 г, (5 або 20 % мас.) рослинного мономеру у 4,56 або 3,84 г стирену / метилметакрилату/ вінілацетату (95/80 % мас.)). Після прикапування олеофазу, реакційну суміш продували ще аргонном, закривали корком та залишали перемішуватись ще близько 10 хв. Після чого реакційну суміш нагрівали при перемішуванні до 333 К, та прикапували розчин ініціатора – персульфату амонію (0,072 г, 1,5 % мас. у розрахунку на олеофазу) у 1 г води.

Отриманий кополімер виділяли та очищали переосадженням в метанол (кополімер з стиреном або метилметакрилатом) або в суміш метанол-вода (кополімер з вінілацетатом) та висушували при кімнатній температурі в струмені азоту до сталої маси. Структуру та склад кополімерів підтверджували <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопією.

#### **2.2.5. Методика емульсійної полімеризації 2-N-акрилоїламіноетилолеату або 2-N-акрилоїламіноетиллінолеату та метилметакрилату з використанням водонерозчинного барвника**

Для проведення емульсійної кополімеризації у присутності водонерозчинного барвника було використано видозмінену методику Черна та Ліна [121]. Процес полімеризації проводили у трьохгорлому реакторі об'ємом 250 мл який був обладнаний зворотнім холодильником крапельною лійкою та подачею азоту. У реактор завантажили буфер – ацетат натрію (0,0072 г), емульгатор – додецилсульфат натрію (0,114 г) та 31 г води. Після чого реакційну суміш продували азотом протягом 10 хв, поки реакційна суміш не

прогрілася до 353 К. Водонерозчинний барвник Blue 70 (0,012 г) розчинили у 0,6 г метилметакрилату та прикапали у реактор. Реакційну суміш перемішували ще 30 хв з швидкістю перемішування 400 об/хв, після чого у реактор додавали розчин ініціатора (0,05 г персульфату амонію розчинений у 1 г води). Через 15 хв починали додавати по краплях протягом 90 хв суміш мономерів (0,4 – 1,6 г мономеру на основі рослинних олій та 7 – 5 г метилметакрилату). Після прикапування реакційну суміш залишали перемішуватися при температурі 353 К ще 150 хв, для зменшення рівня залишкового мономеру. Температура процесу та швидкість перемішування залишалася сталою протягом процесу полімеризації.

#### **2.2.6. Методика мініемulsionної кополімеризації 2-N-акрилоїламіноетил-олеату або 2-N-акрилоїламіноетиллінолеату з вінільними мономерами (стиреном та метилметакрилатом) [122]**

Для синтезу латексів на основі 2-N-акрилоїламіноетил-олеату або 2-N-акрилоїламіноетиллінолеату при кополімеризації з стиреном/метилметакрилатом готували олео- та водну фази. Олеофазу готували шляхом змішування 2-N-акрилоїламіноетил-олеату або 2-N-акрилоїламіноетиллінолеату (10 - 60 % мас.) з стиреном або метил метакрилатом різними співвідношеннями з наявністю 1,5 % мас. олеорозчинного ініціатора в ньому – ДАК. Водну фазу готували через розчинення емульгатора – додецилсульфату натрію (4 % мас.) у деіонізованій воді з додаванням невеликої кількості NaCl (0,02 моль/л). Добре гомогенізовану олеофазу при сильному перемішуванні (більше 1000 об/хв) додавали краплями у водну фазу і перемішували протягом 45 хв, щоб утворити пре-емульсію. Сформовану пре-емульсію обробляли ультразвуком за допомогою трьох імпульсів протягом 60 секунд з перервою 30 с, використовуючи Q-Sonica (цифровий звуковий пристрій потужністю 500 Вт, ½ дюймовий наконечник, 20 кГц, Ньютаун, КН). Пре-емульсії поміщали у крижану баню для підтримки температури близько 298 К. Сформовані мініемulsionії продували азотом протягом 10 хв, а потім полімеризували при

333 К протягом 5 годин. Вміст сухого залишку латексу зберігався на рівні 30 % мас. Структуру та склад кополімерів підтверджували  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопією.

### 2.3. Методики кінетичних досліджень

#### 2.3.1. Методика кінетичних досліджень гомополімеризації 2-N-акрилоїл-аміноетилолеату.

##### 2.3.1.1. Визначення порядку реакції за ініціатором [123].

Для визначення порядку реакції за ініціатором проводили полімеризацію при постійній концентрації мономеру ( $[\text{M}] = 1$  моль/л) з різними концентраціями ініціатора ДАК ( $[\text{I}] = 0,02; 0,03; 0,038; 0,06$  моль/л) при температурі 348 К. Для кожної концентрації ініціатора визначали швидкість полімеризації ( $V_{\text{п}}$ , моль/(л·с)) на прямолінійній ділянці на кривій конверсія – час (до конверсії мономеру 10-15 %). Конверсію мономерів визначали гравіметричним методом, висаджуючи пробу реакційної суміші в семиразовий (за об'ємом) надлишок осаджувача. Отриману суміш центрифугували у пробірці відомої маси, при 4999 об/хв 5 – 10 хв до повного осадження полімеру. Надосадкову рідину зливали, а осад сушили до постійної маси у вакуумі. Будували залежність  $\ln V_{\text{п}}$  від  $\ln [\text{I}]$  і визначали тангенс кута нахилу одержаної прямої  $\alpha$ , який чисельно дорівнює порядку реакції за ініціатором [120].

##### 2.3.1.2. Визначення порядку реакції за мономером [123]

Для визначення порядку реакції за мономером проводили полімеризацію 2-N-акрилоїламіноетилолеату в толуені, при постійному сумарному об'ємі мономеру та розчинника, з різними кількостями мономеру ( $[\text{M}] = 0,25; 0,5; 1,0; 1,5$  моль/л) і постійній концентрації ініціатора ( $[\text{I}] = 0,038$  моль/л) в сумарному об'ємі, при температурі 348 К. Для кожної концентрації мономеру визначали швидкість полімеризації на прямолінійній ділянці на кривій конверсія – час (до конверсії мономеру 10-15 %). Будували залежність  $\ln V_{\text{п}}$  від  $\ln [\text{M}]$  і визначали тангенс кута нахилу одержаної прямої  $\alpha$ , який чисельно дорівнює порядку реакції за мономером [123, 124].

### **2.3.2. Методика кінетичних досліджень емульсійної кополімеризації 2-N-акрилоїламіноетилолеату або 2-N-акрилоїламіноетиллінолеату з вінільними мономерами**

#### **2.3.2.1. Визначення порядку реакції кополімеризації за ініціатором**

Для визначення порядку реакції за ініціатором проводили емульсійну кополімеризацію при постійній концентрації емульгатора ( $[E] = 5\%$  мас.) з різними концентраціями ініціатора амонію персульфату (ПСА) ( $[I] = 0,3; 0,6; 0,9; 1,5; 2,0\%$  мас.) при температурі 333 К. Подальші дослідження та розрахунки проводили як і в методиці у п. 2.3.1.1.

#### **2.3.2.2. Визначення порядку реакції кополімеризації за емульгатором**

Для визначення порядку реакції за емульгатором проводили емульсійну кополімеризацію при постійній концентрації ініціатора ( $[I] = 1,5\%$  мас.) і варіюючи концентрацією емульгатора ( $[E] = 0,75; 1,5; 2,5; 5,0\%$  мас.) при температурі 333 К. Конверсії кополімерів визначали гравіметрично. Для кожної концентрації емульгатора визначали швидкість кополімеризації на прямолінійній ділянці на кривій конверсія – час (до конверсії мономеру 10-15 %). Будували залежність  $\ln V_p$  від  $\ln [E]$  і визначали тангенс кута нахилу одержаної прямої  $\alpha$ , який чисельно дорівнює порядку реакції за емульгатором.

## **2.4. Методики аналізів**

### **2.4.1. Визначення йодного числа [19].**

У скляну колбу на 500 мл зважували 0,1 г мономеру та додавали 20 мл тетрахлорметану. 25 мл монохлориду йоду додавали у колбу при перемішуванні і залишали відстоятися годину у темному місці при температурі 293 К. Після чого додавали у колбу 30 мл 10 % розчину калій йодиду та 100 мл свіжо кип'яченої і охолодженої води. Розчин титрували 0,1 н розчином тіосульфату натрію при постійному перемішуванні. Титрували до зникнення жовтого забарвлення, після чого додавали 1-2 мл індикатора (фенол фталейн) і продовжували титрування до зникнення синього відтінку. Одночасно проводили титрування контрольного розчину. Йодне число виражено як грами приєднаного йоду на 100 г зразку і розраховували згідно формули:

$$\text{Йодне число (ЙЧ)} = \frac{(V_K - V_{3P}) \cdot N \cdot 12,69}{m_{3P}} \quad (2.1)$$

де,  $V_K$  – об'єм тіосульфату натрію, що витратили на титрування контрольного розчину, мл;

$V_{3P}$  – об'єм тіосульфату натрію, що витратили на титрування зразку, мл;

$N$  – нормальність розчину тіосульфату натрію;

$m_{3P}$  – маса зразку, г.

#### **2.4.2. Визначення водорозчинності [19].**

Водорозчинність мономеру на основі тригліцеридів рослинних олій визначали з використанням УФ-спектрофотометрії. 10 мг мономеру та 100 мл дистильованої води інтенсивно перемішували протягом 20 хв до повної гомогенізації суміші. Різні кількості дисперсії відбирали та розводили для отримання концентрацій в діапазоні 0,1 – 50 мг/мл. Світлопропускання отриманих розчинів вимірювали на УФ-спектрофотометрі (Varian Cary 5000 UV–vis-NIR spectrophotometer) при довжині хвилі  $\lambda = 350$  нм. Точку, у якій прозорість розчинів падає і відхиляється від 100 % приймають як значення розчинності у воді мономеру.

#### **2.4.3. Визначення показника заломлення [19].**

Показник заломлення мономерів на основі тригліцеридів рослинних олій визначали, використовуючи рефрактометр Bausch & Lomb. На поверхню призми наносили 2 краплі зразку мономеру. Показник заломлення визначали регулюючи межу між світлим та темним регіоном на центрі перехрестя. Вимірювання проводили при 293 К. Значення показника заломлення є усередненим значенням для трьох вимірювань.

#### **2.4.4. $^1\text{H}$ ЯМР-спектроскопія [125].**

$^1\text{H}$  ЯМР спектри зразків мономерів на основі рослинних олій та їх гомо та кополімерів отримували у відповідному дейтерованому розчиннику (дейтерохлороформ, дейтеродиметилсульфоксид) використовуючи прилад AVANCE III HDTM Digital NMR Spectrometer при частоті 400 МГц в автоматичному режимі сканування. Аналіз  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрів проводили за

таблицями характерних хімічних зсувів, наведених у [126], а також програмою ACD/Labs 10.04.

#### **2.4.5. ІЧ спектроскопія з перетворенням Фур'є [125].**

Інфрачервоні спектри з перетворенням Фур'є (ІЧ) плівок зразків мономеру та гомополімеру, нанесених із ацетонових розчинів (0,1 г/мл) на пігулку KBr одержували на спектрофотометрі Thermo Scientific Nicolet 8700 у діапазоні  $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$  з компенсацією атмосферного  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$ . Аналіз ІЧ-спектрів проводили за таблицями характерних частот поглинання [127, 128, 129].

#### **2.4.6. Гель-проникна хроматографія**

Середню молекулярну масу мономерів на основі рослинних олій, їхніх гомополімерів та кополімерів визначали гель-проникною роматографією (ГПХ) з використанням модульного хроматографа Waters Corporation з насосом Waters 1515 HPLC, детектором показника заломлення Waters 2410, та двох колонок 10 мкм PL-гель хроматографічних колонок. Як елюент використовували тетрагідрофуран з встановленою витратою 0,1 мл/хв. Температура в колоні була встановлена на рівні 313 К. Лабораторним шприцом з політетрафторетилену відбирали 1 мл розчину зразку концентрацією 0,35 мг/мл. До шприца приєднували фільтр марки NALGENE з розміром пор 0,45 мкм, пропускали 0,5 мл розчину через кран вводу проби і вводили у колонку хроматографа 200 мкл розчину. Криві калібровки молекулярних мас отримували по стандартах полістирену низької полідисперсності типу Polymer Laboratories (USA). За допомогою відповідного програмного забезпечення отримували значення середньої молекулярної маси, молекулярно-масовий розподіл та коефіцієнт полідисперсності.

#### **2.4.7. Диференціальна сканувальна калориметрія.**

Теплофізичні характеристики зразків досліджували методом диференціальної скануючої калориметрії з використанням калориметра TA Instruments Q1000 (США). Сухий азот зі швидкістю потоку 50 мл/хв продували через зразок. Зразки в герметичній алюмінієвій тарі піддавали швидкості

нагрівання 10 К/хв. Порожній герметична тара була використана в якості контрольного зразка-порівняння.

#### **2.4.8. Визначення розміру латексних частинок методом динамічного світлорозсіювання (DLS)**

Розподіл латексних частинок визначали субмікронним розділювачем частинок (Particle Sizing Systems Nicomp 380, Санта-Барбара, Каліфорнія), використовуючи монохроматичне світло з довжиною хвилі близько 250 нм і температурою 298 К. Зразки готували, розбавляючи одну краплю латексу приблизно в 7 мл дистильованої води.

Кількість частинок розраховували, використовуючи таке рівняння:

$$N_p = 3 \cdot m_0 \cdot S / 4 \cdot 100 \cdot r \cdot \rho r^3 \cdot V \quad (2.2)$$

де  $m_0$  (г) - загальна маса олеофази в реакційній суміші,  $S$ (%) - конверсія,  $\rho$  (г / мл) - густина полімеру,  $r$  (см) - радіус латексної частки, і  $V$  (мл) - загальний об'єм реакційної суміші.

#### **2.4.9. Трансмісійна електронна мікроскопія (ТЕМ)**

ТЕМ мікрофотографії частинок дисперсій поліестерів у воді були отримані з використанням приладу JEOL JEM-100CX II (JEOL, Массачусетс). Для вимірювань трансмісійної електронної мікроскопії на мідну сітку покриту тонкою плівкою з карбону наносили краплю міцелярного розчину і краплю 1% розчину фосфорновольфрамової кислоти як контрастуючого агента.

#### **2.4.10. Мас-спектрометрія**

Мас-спектри одержували на високороздільному мас-спектрометрі Waters Synapt G2-Si режимі реєстрації позитивно заряджених іонів, отриманих методом електроспрей-іонізації в присутності іонів натрію. Зразки мономеру розчиняли у ацетоні з розрахунку 5-10 мг продукту на 2 мл ацетону і додавали 1-2 краплі 5% розчину трифлуорацетату натрію в ацетоні. Отриманий розчин вводили в камеру для електроспрей іонізації зі швидкістю 10 мкл/хв. Сигнал накопичували в діапазоні  $M/z$  100-3000. Масштаб сигналів калібрували за допомогою стандартної процедури калібрування та сполук, наданих виробником.

## **2.5. Методики формування полімерних покриттів та фізико-механічних досліджень [130]**

### **2.5.1. Методика одержання зразків для проведення випробувань**

Полімерні плівки на основі 2-N-акрилоїламіноетилолеату або 2-N-акрилоїламіноетиллінолеату готували нанесенням композиції (емульсії, латексу) на попередньо підготовлені скляні пластини та пластини з низьковуглецевої сталі (для одержання плівок та зразків для фізико – механічних випробувань). Пластини з нанесеними зразками поміщали в сушильні шафи і сушили 5-6 год при температурі 398 К.

### **2.5.2. Методика визначення твердості покриття за маятниковим приладом**

Визначення твердості покриття за маятниковим приладом проводили згідно міжнародного стандарту (ISO 1522-73). За допомогою маятника типу М-3 проводили дослідження твердості полімерних покриттів. Розрахунок величини твердості плівок (Н) проводили згідно формули:

$$H = \frac{t}{t_1} \quad (2.3)$$

де  $t$  – час затухання маятникових коливань на досліджуваному лакофарбовому покритті, с;  $t_1$  – час затухання коливань маятника на скляній пластинці («скляне число»), с.

### **2.5.3. Методика проведення динамічного механічного аналізу**

Динамічну механічну поведінку латексних плівок визначали за допомогою динамічного механічного аналізатора (TA Instruments Q800) з режимом розтягу та швидкістю нагріву 278 К/хв. Модуль пружності розраховували виходячи з пружної поведінки матеріалу. Використовували зразки плівок з типовим розміром 13 мм × 5 мм (довжина × ширина). Товщину плівки визначали перед випробуванням. Отриману в результаті деформацію зазвичай вимірювали за допомогою перетворювача лінійного переміщення в цифровий сигнал, або датчика сили. Будували графік залежності динамічного модуля пружності і тангенса дельта від температури.



#### 2.5.4. Методики визначення фізико-механічних властивостей плівок

Фізико-механічні властивості плівок на основі 2-N-акрилоїламіноетилолеату або 2-N-акрилоїламіноетиллінолеату: границю міцності на розрив, границю текучості на розтяг, міцність на розтяг, відносне видовження під час розривання визначали за допомогою розривної машини Instron 2710-004. Метод базується на розтягуванні досліджуваного зразка з визначеною швидкістю деформації. Було використано зразки прямокутного розміру близько 25 мм × 5 мм (довжина × ширина). Товщину зразків визначали в трьох місцях. З отриманих значень обчислювали середні арифметичні величини. Під час дослідження вимірювали навантаження та видовження зразка. Максимальне навантаження – 500 Н і температурний діапазоном 273-373 К. Для отримання середнього значення використовували принаймні п'ять вимірювань для кожного зразка латексної полімерної плівки. Значення міцності на розривання ( $\sigma_p$ ) та відносний розтяг при розриві ( $\varepsilon_p$ ) обчислювали згідно формул:

$$\sigma_p = \frac{F_p}{A_0} \quad (2.5)$$

де  $F_p$  – навантаження під час якого зразок зруйнувався, Н;  $A_0$  – початковий поперечний переріз зразка, мм<sup>2</sup>;

$$\varepsilon_p = \frac{\Delta l_{вр}}{l_0} \cdot 100 \quad (2.6)$$

де  $\Delta l_{вр}$  - зміна розрахункової довжини зразка в момент досягнення максимального навантаження, мм;  $l_0$  – початкова розрахункова довжина зразка, мм.

### РОЗДІЛ 3.

## СИНТЕЗ ВІНІЛЬНИХ МОНОМЕРІВ НА ОСНОВІ ТРИГЛЦЕРИДІВ РОСЛИННИХ ОЛІЙ ТА КІНЕТИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ЇХ ГОМОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ

Полімерні плівкоутворювачі на основі рослинних олій залишаються одними з основних для створення різноманітних органічних покриттів [1, 2, 27]. Більш того, інтерес до таких полімерних плівкоутворювачів неухильно зростає [13, 16, 18]. В останні роки з'явилися численні роботи по синтезу мономерів з рослинних олій [2]. Це пов'язано з тим, що такі мономери не токсичні, біосумісні, біодеградабельні, одержуються з поновлюваної сировини і перспективні для одержання біосумісних захисних покриттів, гідрогелів, систем доставки ліків, тощо [7]. Слід відмітити, що Буфкін та Чен вперше запропонували ідею конструювання полімерних органічних покриттів, з використанням мономерів, які мають в молекулах фрагменти подібні до фрагментів жирних кислот в тригліцеридах рослинних олій [3]. Ними одержано ряд мономерів, через взаємодію акрилоїлхлориду з спиртами жирних кислот (олеїнової, лінолевої, ліноленової, лауринової тощо) та з використанням водоемульсійної полімеризації синтезовані полімерні плівкоутворювачі для органічних покриттів (латекси) [71]. Вони детально дослідили вплив ступеня ненасиченості цих мономерів на швидкість їх кополімеризації з вінільними мономерами, конверсію та молекулярну масу кінцевих полімерів і показали, що в такий спосіб можна конструювати полімерні органічні покриття. При цьому фізико-механічні властивості, молекулярні маси, температури склування, а також механізми зшивання жирних акрилатних кополімерів визначаються природою ненасичених зв'язків у бічній ланці макромолекул. Залежно від природи мономеру були оцінені міцність на розтяг та ступінь набрякання [71].

Безумовно, що використання в реакціях кополімеризації мономерів, які одержуються безпосередньо з рослинних олій, для формування полімерних

біосумісних захисних покриттів, гідрогелів, систем доставки ліків є актуальною та важливою проблемою.

В останні роки запропоновано ряд методів створення мономерів з наступних джерел поновлюваної сировини - амідування триглицеридів рослинних олій аміноспиртами [5], запропоновано підхід для синтезу блоків з карданолової олії [75, 76], синтезовано гідрофобний метакрилатний мономер, через приєднання ліноленової кислоти до гліцидилметакрилату [4]. Слід відмітити, що всі ці методи багатостадійні, переважно двостадійні. В роботі [6] вперше запропоновано одностадійний метод синтезу нового гідрофобного акрилового мономеру – 2-N-акрилоїламіноетиллінолеату («соєвий» мономер, СМ) через реакцію перестерифікації соєвої олії N-гідроксиетилакриламідом.

Застосування реакції перестерифікації триглицеридів рослинних олій дозволило синтезувати мономер, що містить в структурі акрилоїламідний фрагмент [6]. На його основі, з використанням мініемульсійної полімеризації, синтезовано плівкоутворюючі кополімери (латекси) різної структури. Синтезований мономер також цікавий для синтезу засобів доставки ліків, створення гідрогелів тощо.

Разом з тим, в останні роки широкого застосування набувають різноманітні органічні сполуки, які мають у складі молекул (макромолекул) фрагменти природної олеїнової кислоти  $\text{cis-CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH=CH-(CH}_2\text{)}_7\text{-COOH}$  (або інших похідних рослинних олій). Області застосування таких сполук охоплюють багато напрямків людської діяльності від медицини до металооброблювального виробництва і гумотехнічних виробів. Вони широко застосовуються у косметичних засобах, парфюмерії, а солі фрагментів олеїнової кислоти, або інших рослинних кислот, містяться у складі шампунів та інших миючих засобів. Розчини мила, які містять фрагменти олеїнової кислоти (або інших рослинних олій), мають низьку в'язкість, добре стабілізують латекси [131] та не надають їм специфічного запаху, який характерний для емульгаторів синтетичного походження. Очевидно, що використання таких рослинних олій, як сировини для синтезу біомономерів (біосумісних

мономерів), дозволить не лише збільшити швидкість та молекулярну масу під час їх полімеризації, через зменшення кількості алільних воднів у ацильному залишку жирних кислот, але і буде перспективним у подальшому використанні для одержання гідрофобних, біосумісних покриттів, наприклад для будівельних конструкцій, з хорошими бар'єрними властивостями, перш за все водостійкістю.

### 3.1. Синтез вінільного мономеру – 2-N-акрилоїламіноетилолеату, з тригліцеридів оливкової олії.

Особливістю синтезу мономерів на основі рослинних олій за методом [6], є застосування, як реагенту, N-гідроксиетилакриламід у реакції перестерифікації тригліцеридів рослинних олій (Рис. 1.6) [120]. Очевидно, що N-гідроксиетил-акриламід можна розглядати як реагент – спирт ROH, де ненасичений фрагмент  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  є залишком –R. В процесі алкоголізу (перестерифікації) відбувається обмін залишками між тригліцеридом і N-гідроксиетилакриламідом з утворенням відповідних мономерів. Можна очікувати, що при алкоголізі оливкової олії, за допомогою N-гідроксиетилакриламід, буде формуватись, переважно, вінільний мономер – 2-N-акрилоїламіноетилолеат:



Такий мономер буде містити подвійний зв'язок в акрилоїламідному фрагменті та лише один подвійний зв'язок в ацилі жирної кислоти. Така структура, у порівнянні з мономером на основі тригліцеридів соєвої олії – 2-N-акрилоїламіноетиллінолеатом  $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$  буде меншою мірою брати участь в реакції передачі ланцюга. Відповідно, буде менше утворюватись малоактивних радикалів і реакція полімеризації буде відбуватися до високих конверсій з меншим ефектом сповільнення реакції полімеризації. Все це обумовить

формування полімерів (кополімерів) з вищою молекулярною масою і меншим індексом полідисперсності.

У порівнянні з мономерами на основі фрагментів насичених кислот, наприклад, лауринової, стеаринової, які мають жорсткі ланцюги, вінільний мономер на основі олеїнової кислоти, буде мати більш гнучкі ланцюги за рахунок подвійних зв'язків.

Згідно теорії Ганстоуна [79] реакція перестерифікації тригліцеридів є двостадійною, де на першій стадії відбувається алкохоліз первинних груп, після чого на другій стадії – алкохоліз вторинної групи. Відомо, що у складі тригліцеридів оливкової олії містяться - три залишки олеїнової кислоти, або комбінація залишків: пальмітинова-олеїнова-олеїнова, олеїнова-олеїнова-лінолева, пальмітинова-олеїнова-лінолева, або стеаринова-олеїнова-олеїнова [19, 120]. Тоді, згідно теорії Ганстоуна, на рисунку 3.1 наведено можливі схеми першої стадії реакції перестерифікації (алкохолізу) тригліцеридів оливкової олії.

Синтез мономеру на основі тригліцеридів оливкової олії проводили з надлишком N-гідроксиетилакриламідом (мольне співвідношення N-гідроксиетилакриламід до тригліцериду 5,9 : 1), для досягнення повної перестерифікації тригліцеридів. Було встановлено, що в середовищі полярного розчинника тетрагідрофурану, порівняно з іншими полярними розчинниками (ацетон, діоксан, диметилформаїд, диметилсульфоксид тощо), вдається отримати найбільш високий вихід кінцевого продукту (мономеру) – 94–96%. Побічний продукт реакції (гліцерол) та надлишок N-гідроксиетилакриламідом легко відмивається з кінцевої реакційної суміші 5 % водним розчином NaCl. При цьому цільовий мономер, що має дуже низьку розчинність у воді, залишається у органічній фазі. Проведені дослідження показали, що вдалим інгібітором радикальної полімеризації 2-N-акрилоїламіноетилолеату є іонол (0,05 – 0,1 % мас. від кількості мономеру).



суміші мономерів, що одержані після перестерифікації оливкової олії N-гідроксиетилакриламідом та порівняти його з вмістом у тригліцеридах комерційної оливкової олії, що використовувалася для синтезу. Вміст фрагментів жирних кислот в олії визначали з інтегральних інтенсивностей характерних сигналів протонів кожного жирного ацильного залишку і фрагментів гліцеролу в  $^1\text{H}$  ЯМР спектрі олії (рис. 3.2) [120, 132].

Вміст ланок ліноленової кислоти (ліноленату) у оливковій олії отримали шляхом вимірювання інтегральної інтенсивності сигналу при 1 м.ч., що відповідає протонам метильної групи ліноленової кислоти (сигнал E на рис. 3.2). Розглядаючи лише один із сигналів  $\alpha$ -протонів гліцеролу, тобто сигнал при 4,27 м.ч. (рис. 3.2), співвідношення інтегральних інтенсивностей становить два  $\alpha$ -гліцеролових водні до трьох протонів метильної групи ліноленової кислоти. Враховуючи, що три ліноленові кислотні групи можуть бути перестерифіковані у тій же молекулі гліцеролу. Коефіцієнт корекції поля – відношення двох протонів гліцеролу до дев'яти протонів метильної групи ліноленової кислоти. Конвертуючи співвідношення цих ділянок у відсотки, можна отримали співвідношення 22,2% гліцеролу до 100% ліноленових кислот [132]. Калібрування інтегральної інтенсивності одного з сигналів  $\alpha$ -протонів гліцеролу до значення у  $^1\text{H}$  ЯМР спектрі в області сигналу при 0,98 м.ч. безпосередньо дає відсоток ліноленової кислоти у зразку – 0,73%.

Відсоток залишків лінолевої кислоти (лінолеату) у оливковій олії визначили шляхом відношення інтегральної інтенсивності сигналу при  $\sim 2,74$  м.ч., що відноситься до метиленових воднів між двома подвійними зв'язками (сигнал A на рис. 3.2) до інтегральної інтенсивності одного з  $\alpha$ -протонів гліцеролу. Коефіцієнт корекції поля (33,3) є відношення двох протонів гліцеролу до шести можливих метиленових протонів в лінолеаті. Кількість лінолевої кислоти одержують шляхом віднімання подвійного вмісту ліноленової кислоти, попередньо визначеної з області сигналу при 2,74 м.ч [132].

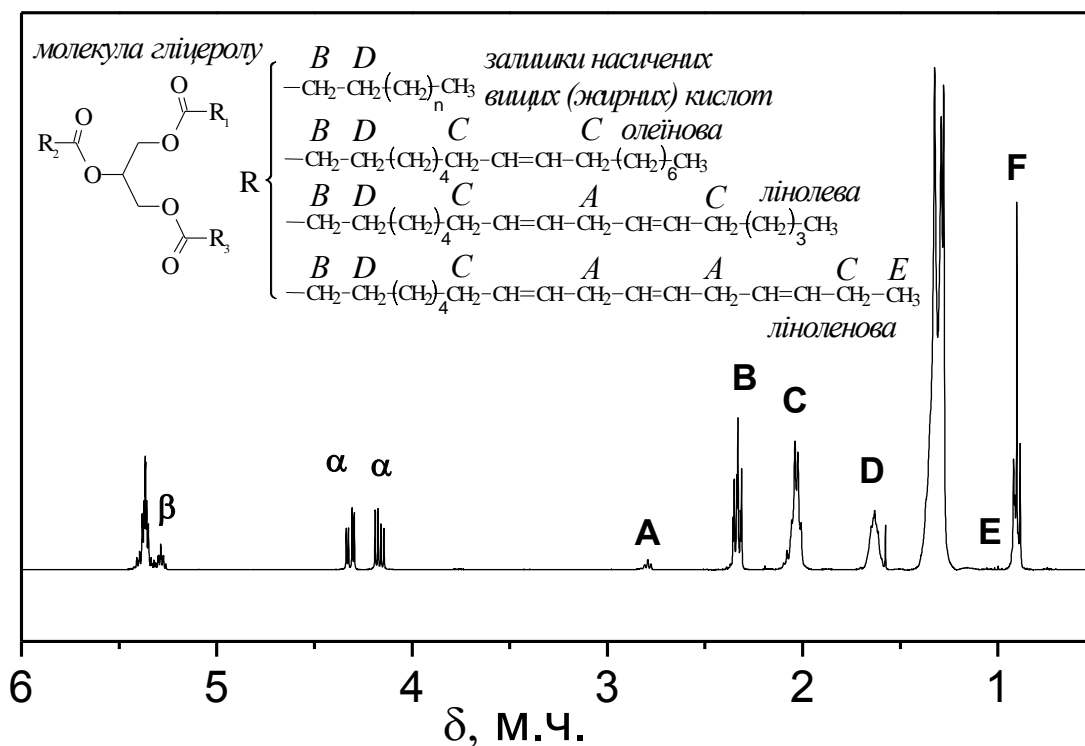


Рис. 3.2. <sup>1</sup>H ЯМР спектр оливкової олії [135]

Відсоток ланок олеїнової кислоти (олеату) визначили шляхом відношення інтегральної інтенсивності сигналу при ~2,02 м.ч., що відноситься до воднів в α-положенні до подвійного зв'язку всіх ненасичених жирних кислот, (сигнал С на рис. 3.2) до інтегральної інтенсивності одного з α-протонів гліцеролу. Згідно, співвідношення двох воднів гліцеролу до 12 можливих воднів в α-положенні до подвійного зв'язку всіх ненасичених жирних кислот коефіцієнт корекції поля рівний 16,7. Відсоток олеїнової кислоти отримали шляхом віднімання від знайдених значень вмісту ланок раніше отриманих ненасичених ліноленої та лінолевої кислот [132].

Вміст насичених жирних кислот визначили за умови, що загальний вміст жирних кислот становить 100 %, з вирахуванням кількості ненасичених жирних кислот. Визначений вміст фрагментів представлений у Таблиці 3.1. Отримані дані задовільно погоджуються з літературними даними, отриманими за допомогою газової хроматографії оливкової олії [8].



Таблиця 3.1.

### Вміст фрагментів жирних кислот у оливковій олії

Фрагменти жирних кислот	Сигнали (протони)	Коефіцієнт корекції поля		Вміст фрагментів жирних кислот в олії, %	
			%	Розрахований	у літературі
ліноленат (E)	0,95-1,05 м.ч. (-C <u>H</u> <sub>3</sub> )	2H/9H	22,2	<b>0,73</b>	<b>менше 1 %</b>
лінолеат (A)	2,75-2,85 м.ч. (-CH=CH-C <u>H</u> <sub>2</sub> -CH=CH-)	2H/6H	33,3	8,06 - 2·0,73 = <b>6,6</b>	<b>3,5-21</b>
олеат (C)	1,97-2,11 м.ч. (-C <u>H</u> <sub>2</sub> -CH=CH-C <u>H</u> <sub>2</sub> -)	2H/12H	16,7	87,56-(0,73+6,6)= <b>=80,23</b>	<b>55-83 %</b>
Вміст насичених жирних кислот:				100-(0,73+6,6+80,23)= <b>12,44</b>	<b>1-20 %</b>

Таким чином, згідно даних <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопії до складу тригліцеридів оливкової олії входять: насичені ацили жирних кислот (C18:0) – 12,44 %; ацильні залишки з фрагментами олеїнової кислоти (C18:1) – 80,23 %; ацильні залишки з фрагментами лінолевої кислоти (C18:2) – 6,60 %; ацильні залишки з фрагментами ліноленової кислоти (C18:3) – 0,73 %.

Отримані дані достатньо добре погоджуються з літературними даними, отриманими за допомогою газової хроматографії оливкової олії, де насичені фрагменти складають 1-20 %, ланки олеїнової кислоти 55-83 %, ланки лінолевої кислоти 3,5-21 % та ланки ліноленової кислоти менше 1 % [133].

Структуру мономеру підтверджували методами ІЧ- та <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопією [134]. <sup>1</sup>H ЯМР-спектр 2-N-акрилоїламіноетилолеату наведено на Рис. 3.3., у якому наявність характерних піків протонів 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 у двох метиленових групах, розташованих між амідною та естерною групами. Аналогічні спектри спостерігаються для решти мономерів на основі оливкової олії, які вказують на присутність подібного фрагменту акрилоїламіду (протони вінільного

подвійного зв'язку) в їх молекулах. Це дозволяє передбачити їх однакову реакційну здатність у радикальній полімеризації за вінільною групою акрилоїламідного фрагменту [135]

Піки від 0,8 до 2,8 м.ч. відповідають сигналам фрагментів жирних кислот. Наявність піків – 5,3 - 5,44 м.ч. вказує на присутність воднів біля подвійного карбон-карбонового зв'язку в ацильному залишку жирної кислоти. Піки 1,98 - 2,14 м.ч. вказують на присутність воднів в  $\alpha$ -положенні до подвійного зв'язку (алільних воднів), здатних до участі в реакції передачі ланцюга та утворення малоактивних радикалів [124].

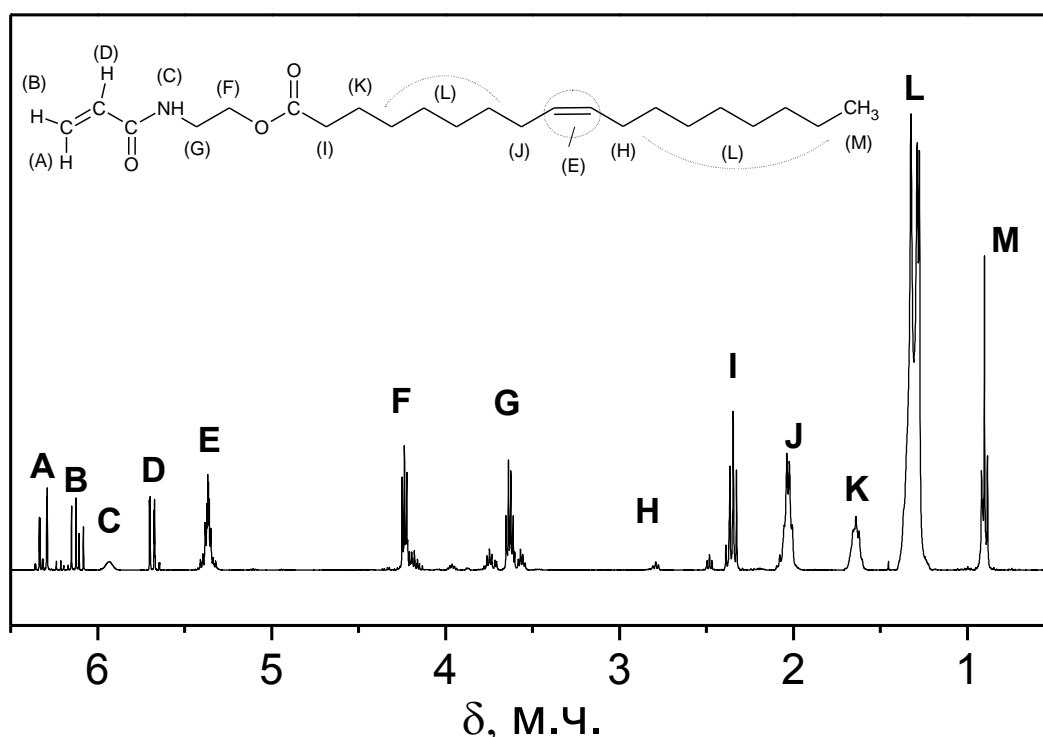


Рис. 3.3.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр мономеру на основі оливкової олії[15]

Можна передбачити, що реакційна здатність мономеру на основі рослинних олій в реакціях вільнорадикальної полімеризації (реакція росту ланцюга) буде визначатися наявністю загального для суміші всіх мономерів акрилоїламідного фрагменту, який містить вінільну групу (однакове значення параметрів Алфрея – Прайса  $Q$  та  $e$  для всіх типів мономерів [136]). Разом з тим, мономер на основі оливкової олії містить певну кількість ненасичених фрагментів різної будови (кількість подвійних зв'язків та присутність воднів у

$\alpha$ -положенні до подвійного зв'язку). Це обумовлює участь 2-N-акрилоїламіноетилолеату в реакціях передачі ланцюга, через відрив алільних протонів і утворення малоактивних радикалів. Безумовно, це буде впливати на величини конверсії та молекулярної маси полімерів (кополімерів) при його радикальній полімеризації.

Згідно даних ІЧ-спектроскопії, поява в спектрі мономерів на основі рослинних олій (рис. 3.4) сильних смуг поглинання NH-зв'язків при 3400 – 3200  $\text{см}^{-1}$ , карбонілу (амід I) при 1670  $\text{см}^{-1}$  і NH (амід II) при 1540  $\text{см}^{-1}$  свідчить про приєднання ацильних залишків жирних кислот до фрагменту акриламиду. Смути поглинання при 1740, 1245 та 1180  $\text{см}^{-1}$  підтверджують наявність естерної групи в молекулі мономеру. Смути поглинання при 1665 – 1635  $\text{см}^{-1}$  підтверджують наявність подвійного карбон-карбонового зв'язку в ацилі жирної кислоти [124]. Отже, 2-N-акрилоїламіноетилолеат можна віднести до класичних вінільних мономерів, оскільки акрилоїламідний фрагмент здатний забезпечувати участь даного мономеру у ланцюговій радикальній полімеризації.

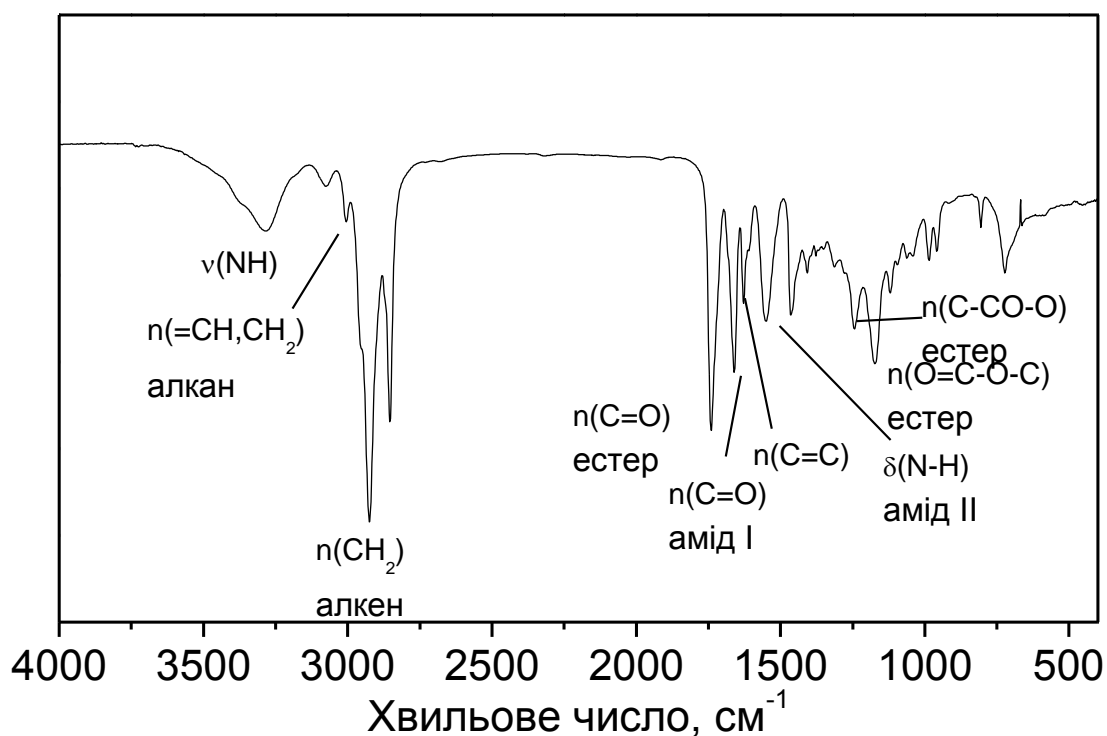


Рис. 3.4. ІЧ-спектр мономеру на основі оливкової олії

В подальшому, визначили вміст залишків жирних кислот в суміші мономерів, що одержані після перестерифікації оливкової олії N-гідроксиетилакриламідом, розрахувавши співвідношення інтегральних інтенсивностей протонів у  $^1\text{H}$  ЯМР – спектрах комерційної олії та отриманої суміші мономерів (рис. 3.5.) [15].

Так, згідно даних  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопії після перестерифікації оливкової олії, мономерна суміш складається із: насичених ацильних залишків жирних кислот (C18:0) – 11,47 % (стеаринова та пальмітинова); ацильних залишків з фрагментами олеїнової кислоти (C18:1) – 81,9 %; ацильних залишків з фрагментами лінолевої кислоти (C18:2) – 5,9 %; ацильних залишків з фрагментами ліноленової кислоти (C18:3) – 0,73 % [120].

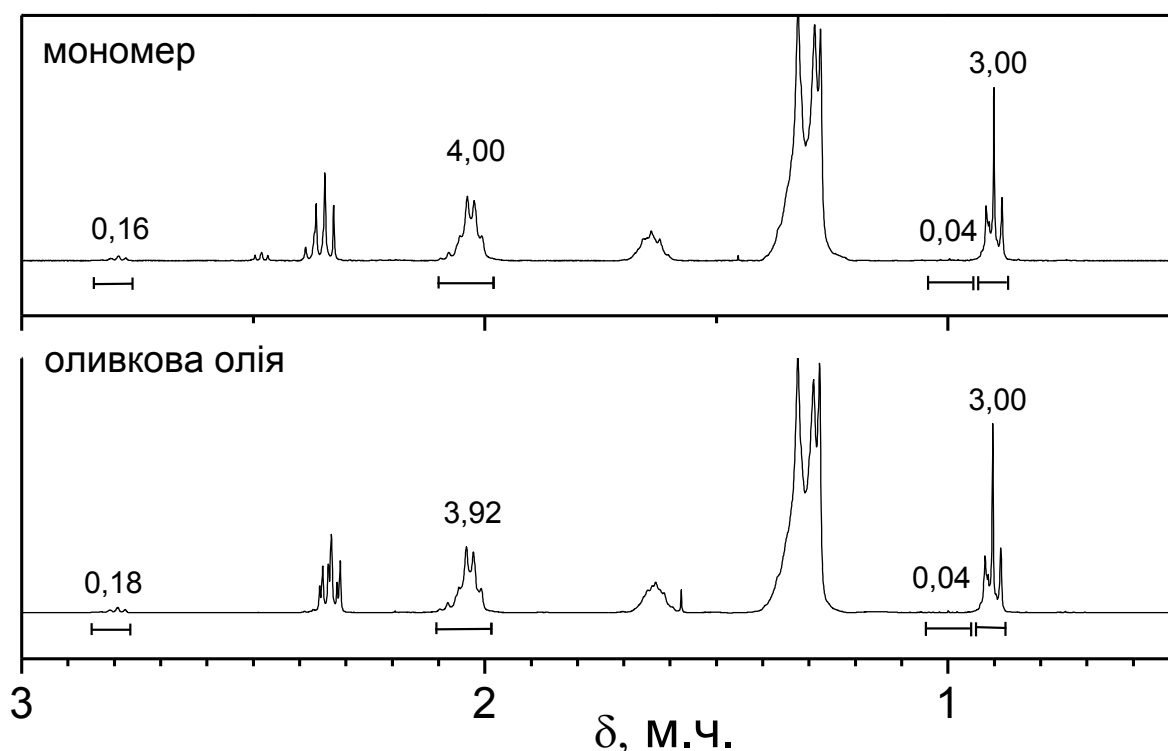


Рис. 3.5.  $^1\text{H}$  ЯМР спектри оливкової олії та мономеру на її основі

Таким чином, домінуючою складовою суміші мономерів є мономер із залишками олеїнової кислоти (81,9 %) – 2-N-акрилоїламіноетилолеат («оливковий» мономер, ОМ).

### 3.2.2. Визначення основних фізико-хімічних властивостей вінільних мономерів на основі тригліцеридів рослинних олій

Для характеристики нових мономерів на основі рослинних олій були визначені їх фізико-хімічні властивості в порівнянні з властивостями синтезованого раніше мономеру на основі тригліцеридів соєвої олії [ 135] (табл. 3.2).

Таблиця 3.2

#### Фізико-хімічні властивості ОМ та СМ [135]

Мономер	Йодне число (олія), г/100г	Розчинність у воді, %	Густина (олія), кг/м <sup>3</sup>	Молярна маса, г/моль	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> (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 характеристики мономерів за ступенем ненасиченості визначали їх йодні числа і порівнювали їх зі значеннями йодних чисел відповідних олій, вибраних для синтезу мономерів. Отримані результати показують, що йодне число для мономерів більше, ніж для олій, за рахунок додаткової ненасиченості акрилоїламідного фрагменту. Разом з тим, спостерігаються відмінності у значеннях для мономерів, залежно від типу олії. Так, йодне число для 2-N-акрилоїламіноетилолеату (110 г/100 г) є суттєво нижче, ніж для 2-N-акрилоїламіноетиллінолеату (149 г/100 г), що пояснюється різним ступенем ненасиченості молекул. «Соєвий» мономер крім фрагменту акрилоїламиду, має в молекулі два подвійні зв'язки в ацильному залишку жирної кислоти [6]. Низька розчинність даних мономерів у воді, що визначається помутнінням, вказує на їх високогідрофобну природу. Значення густини та показника заломлення дещо перевищують відповідні дані для рослинних олій, за рахунок наявності акрилоїламідного фрагменту у молекулах мономерів [135].

Молекулярна маса мономерів визначена за допомогою мас-спектрометрії, після віднімання молекулярної маси атома натрію, добре узгоджується з теоретичною середньою молекулярною масою. Характеристичний мас-спектр мономеру на основі оливкової олії наведено на рисунку 3.6. Разом з тим, наведений мас-спектр є репрезентацією обрахунків, зроблених за допомогою  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопії у п. 3.2.1. Інтенсивність піка 402,300 на мас-спектрі, порівняно з іншими піками, вказує на переважний вміст мононенасиченої жирної кислоти (олеїнової) у складі 2-N-акрилоїламіноетилолеату.

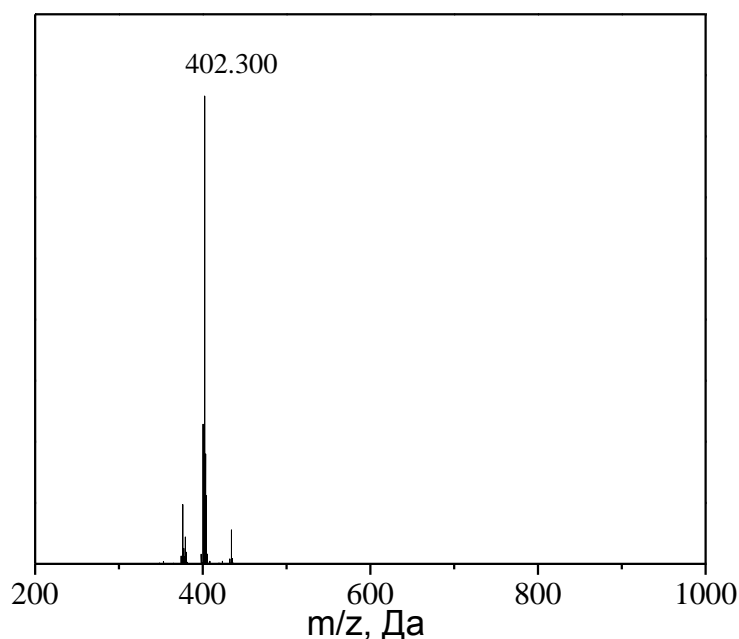


Рис. 3.6. Масс-спектр мономеру на основі оливкової олії

### 3.3. Кінетичні особливості та механізм реакцій вільнорадикальної гомополімеризації вінільних мономерів на основі рослинних олій [124]

Для дослідження здатності мономерів на основі рослинних олій до вільнорадикальної полімеризації та оцінки впливу структури мономеру (ступеня ненасиченості ацилів жирних кислот) на швидкість реакцій, проводили гомополімеризацію 2-N-акрилоїламіноетилолеату у розчині. Швидкість вільнорадикальної полімеризації ( $V_p$ ) описується рівнянням (3.1), що показує залежність першого порядку від концентрації мономеру та корінь квадратний залежності від концентрації ініціатора.

$$V = k \left[ \frac{k_i}{k_o} \right]^{0,5} \cdot [M] \cdot [I]^{0,5}$$

$$V = k \cdot [M] \cdot [I]^{0,5} \quad (3.1)$$

де  $[M]$  і  $[I]$  є концентраціями мономеру та ініціатора відповідно,  $k_i$  - константа швидкості розпаду ініціатора,  $k_p$  - константа швидкості росту,  $k_o$  - константа швидкості обриву.

Залежність  $V_p$  від  $[I]^{1/2}$  є наслідком бімолекулярної реакції обриву (рекомбінація або диспропорціонування) між зростаючими радикалами (макрорадикалами). У той же час так званий передчасний обрив (реакції передачі ланцюга) зростаючого макрорадикала за рахунок приєднання водню (атома) з іншої сполуки, ініціатора, інгібітора і т. д. може призвести до збільшення порядку 0,5 (до 1) [136]. Процес гомополімеризації 2-N-акрилоїламіноетилолеату можна представити схемою реакцій (рис. 3.7):

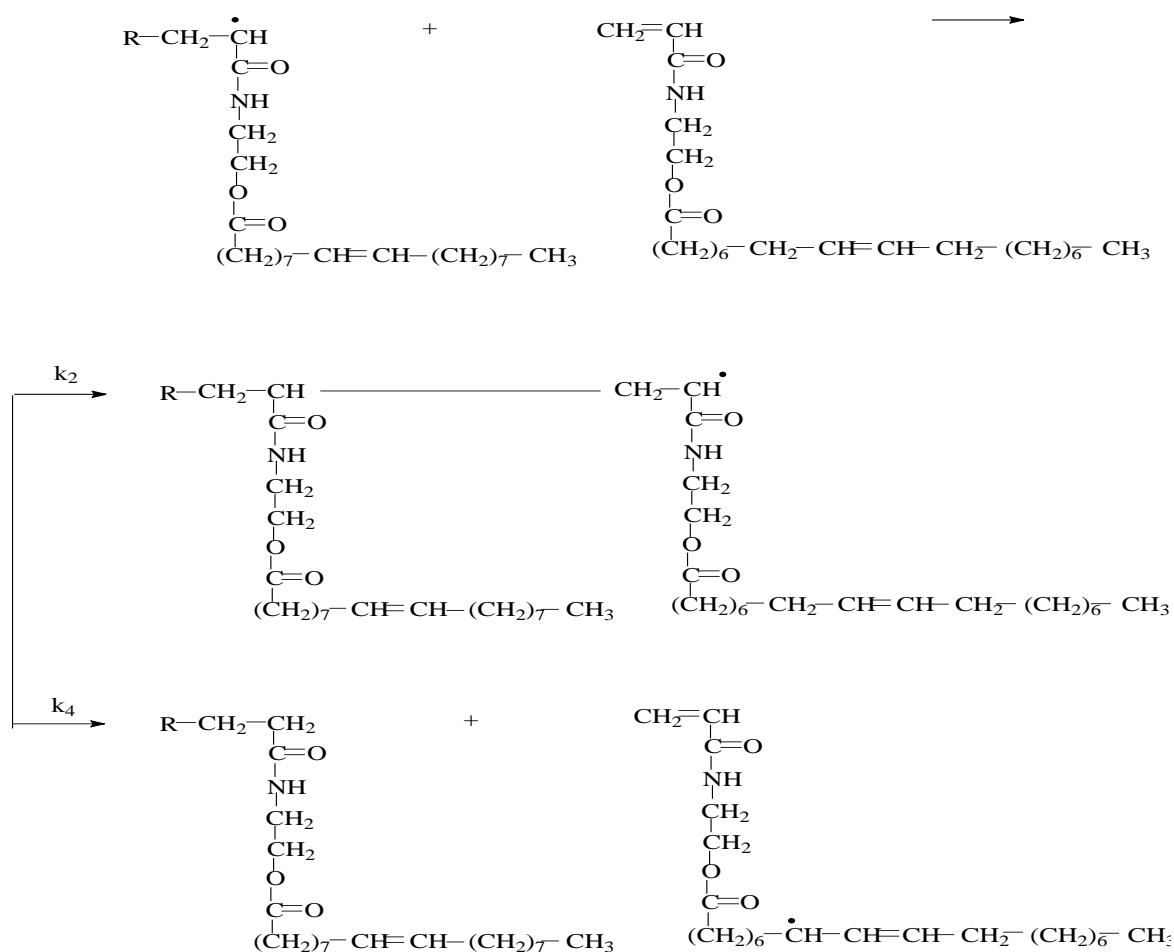


Рис. 3.7. Реакція полімеризації мономеру на основі оливкової олії,  $k_2$  і  $k_4$  – константи швидкості росту та передачі ланцюгу.

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 [6], були досліджені залежності швидкості полімеризації  $V_p$  від концентрації мономеру ( $[M]$ ) та ініціатора ( $[I]$ ) і визначені порядки реакції полімеризації за мономером та ініціатором (рис. 3.8) [120, 135]. У якості ініціатора використано динітрил азобісізомаєсної кислоти (ДАК), що зазвичай, застосовують як ініціатор радикальної полімеризації при температурах в інтервалі 323 – 343 К. На відміну від пероксидних ініціаторів, дисоціація ДАК, з утворенням радикалів, пов'язана не з наявністю слабких зв'язків у молекулі ініціатора (-OO-), а з тим, що в процесі їх дисоціації утворюються стабільні молекули азоту за реакцією [136]:

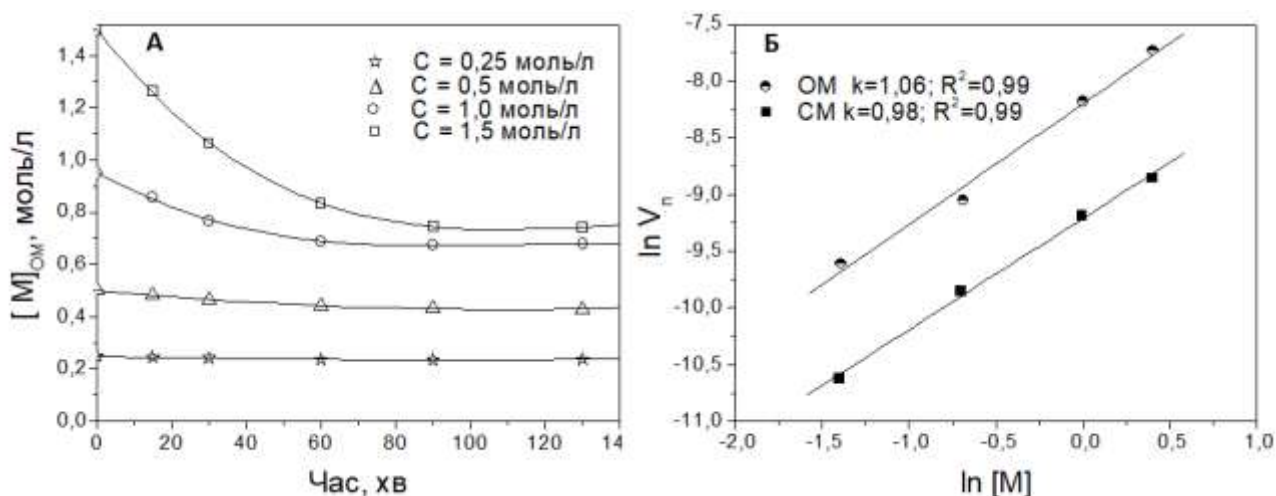
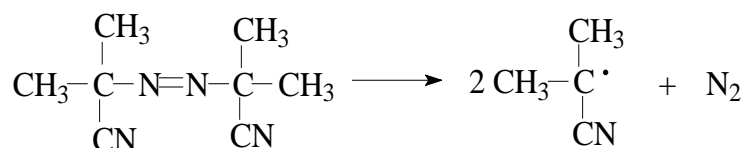


Рис. 3.8. Кінетика вільнорадикальної полімеризації «оливкового» мономеру, ініційованої ДАК (0,038 моль/л) за температури 348 К (А) та залежності швидкості полімеризації від концентрації ОМ та СМ (Б) [124].

Як видно з рис. 3.8, швидкості полімеризації прямо пропорційні концентрації 2-N-акрилоїламіноетилолеату та 2-N-акрилоїламіноетиллінолеату, тобто порядок реакції за мономером близький до 1 [135]. Для визначення



швидкості реакції полімеризації 2-N-акрилоїламіноетилолеату та порядку за ініціатором, досліджували полімеризацію при сталій концентрації мономеру ( $[M] = 1$  моль/л) та змінній концентрації ініціатора ДАК (рис. 3.9).

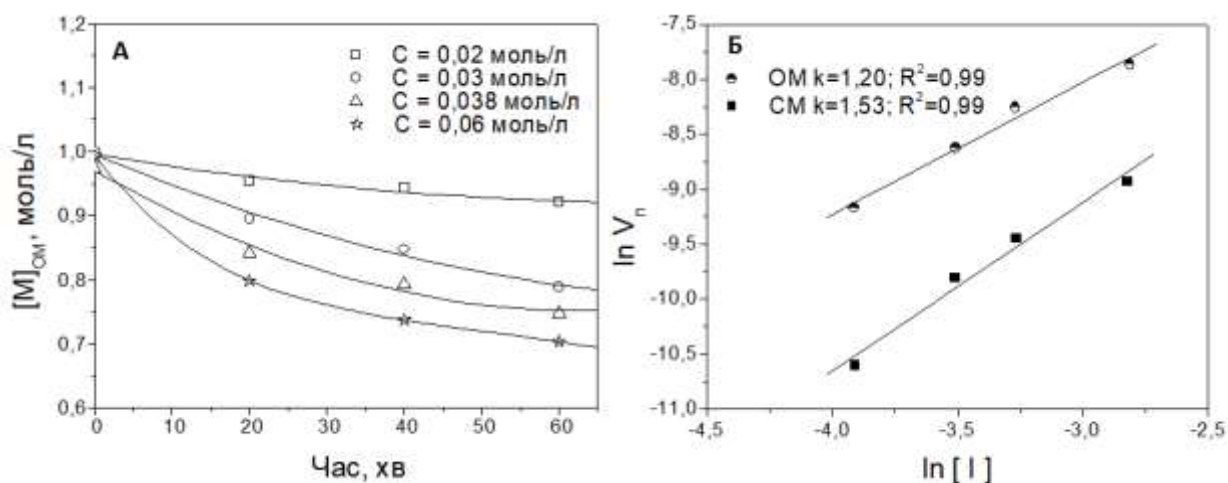
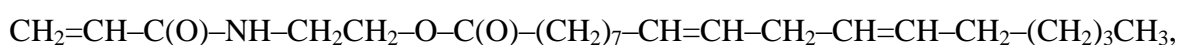
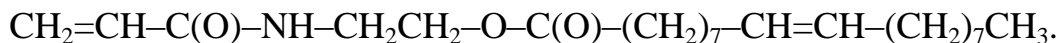


Рис. 3.9 Кінетика вільнорадикальної полімеризації ОМ (1 моль/л) за різних концентрацій ініціатора ДАК за температури 348 К (А) та залежності швидкості полімеризації ОМ і СМ від концентрації ініціатора (Б) [124].

Видно, що для мономерів на основі рослинних олій 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 [120, 137]. Збільшення порядку реакції за ініціатором для «соевого» мономеру у порівнянні з «оливковим», пов'язано з вищим ступенем ненасиченості СМ та більшою кількістю алільних воднів у його молекулі. Це зумовлено специфічним механізмом реакції гомополімеризації ОМ і СМ при якому одночасно відбуваються реакції росту макроланцюга та передачі ланцюга, що не передбачає класичне рівняння швидкості радикальної полімеризації [120]. Порядок реакції – суворо експериментальна величина, яка показує характер залежності швидкості реакції від концентрації реагентів [138]. Значення порядків реакції гомополімеризації за ініціатором для ОМ та СМ, очевидно, пов'язана з особливістю їх будови. Так, будова молекули 2-N-акрилоїламіноетиллінолеату описується формулою:

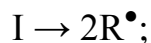


а будова для 2-N-акрилоїламіноетилолеату:



Видно, що 2-N-акрилоїламіноетилолеат, як і 2-N-акрилоїламіноетиллінолеат, містить у молекулі подвійний зв'язок (вінільний), який зумовлює реакцію росту ланцюга, та алільні водні у фрагменті жирної кислоти молекули мономеру, які спричинюють реакції передачі ланцюга і автоінгібування процесу. У реакції гомополімеризації мономеру одночасно відбуваються два процеси – росту макроланцюга та передачі ланцюга (алільного обриву), у яких беруть участь первинні радикали [120]. Первинні радикали  $\text{M}^\bullet$ , які ініціюють процес гомополімеризації мономеру, взаємодіють одночасно з вінільною групою мономеру (реакція росту,  $E_a \approx 25$  кДж / моль) [139] та з алільними атомами водню у фрагменті жирної кислоти у молекулі мономеру (реакція передачі ланцюга,  $E_a \approx 25$  кДж / моль) [139]. Схема реакцій ініціювання, росту, передачі та обриву ланцюгів у процесі гомополімеризації включає наступні стадії.

Ініціювання:



де I – ініціатор (ДАК), M – мономер,  $\text{M}^\bullet$  – первинні радикали

( $\text{M}^\bullet = \text{M}_1^\bullet + \text{M}_2^\bullet$ , де  $\text{M}_1^\bullet$  – частина радикалів, які реагують з подвійним (вінільним) зв'язком мономеру, спричиняючи ріст ланцюга;  $\text{M}_2^\bullet$  – частина радикалів, які реагують з алільними атомами водню мономеру, спричиняючи передачу ланцюга).

Ріст ланцюга описується кінетичним рівнянням:  $\text{M}_1^\bullet + \text{M}_= \rightarrow \text{M}_n^\bullet$

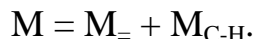
$$V = k [\text{M}_1^\bullet] \cdot [\text{M}_=] \quad (3.2)$$

$\text{M}_=$  – частина мономеру, що бере участь в адитивній полімеризації (ріст ланцюга);  $[\text{M}_=]$  – концентрація мономера;  $[\text{M}_1^\bullet]$  – концентрація радикалів.

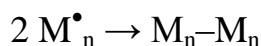
Реакція передачі ланцюга на мономер:  $\text{M}_2^\bullet + \text{M}_{\text{C-H}} \rightarrow \text{M}_{2-\text{H}} + \text{M}_{\text{C}}^\bullet$

$$V = k [\text{M}_2^\bullet] \cdot [\text{M}_{\text{C-H}}] \quad (3.3)$$

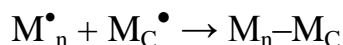
$M_{C-H}$  – частина мономеру, що бере участь у реакції передачі ланцюга, тоді



Реакція обриву ланцюга при адитивній полімеризації (для акрилатних мономерів – рекомбінація):



Реакція обриву ланцюга через деградаційну передачу ланцюга (алільний обрив):



Відомо [139, 140], що з точки зору формальної кінетики залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин записується у формі:

$$V = k [A_1]^{n_1} \cdot [A_2]^{n_2} \cdots [A_i]^{n_i} \quad (3.4)$$

Тобто, швидкість реакції пропорційна концентрації реагентів  $A_1, A_2, \dots, A_i$ , взятих у степенях  $n_1, n_2, \dots, n_i$ , де  $n$  - порядок реакції за відповідним реагентом, тоді, сума порядків реакції по всіх реагентах визначає порядок реакції:

$$n = n_1 + n_2 + \cdots + n_i \quad (3.5)$$

У випадку гомополімеризації мономерів на основі рослинних олій швидкість реакції з точки зору формальної кінетики є функцією концентрації реагуючих речовин (реагентів):

- 1) взаємодії частини первинних радикалів з вінільною групою акрилоїламідного фрагменту мономеру;
- 2) взаємодії іншої частини первинних радикалів з алільними воднями фрагменту жирної кислоти мономеру.

Таким чином, у реакції гомополімеризації реагуючі речовини – це взаємодіюча частина первинних радикалів з подвійним (вінільним) зв'язком частини мономеру (реакція росту,  $E_a \approx 25$  кДж / моль, бімолекулярний обрив, порядок за ініціатором 0,5) та інша частина первинних радикалів з іншою частиною мономеру, яка зумовлює деградаційну передачу ланцюга та алільний обрив (реакція передачі ланцюга,  $E_a \approx 25$  кДж / моль, мономолекулярний обрив, автоінгібування, порядок за ініціатором біля 1) [120, 124].

Тоді загальну швидкість полімеризації можна записати:

$$V_{\pi} = k ([M_{=}] [M_1^{\bullet}])^{0,5} \cdot ([M_{C-H}] [M_2^{\bullet}])^1 \quad (3.6)$$

Очевидно, що при взаємодії  $M_1^{\bullet}$  з мономером  $M_{=}$  утворюються радикали  $M_n^{\bullet}$ :  $M_1^{\bullet} + M_{=} \rightarrow M_n^{\bullet}$ , а при взаємодії  $M_2^{\bullet}$  з мономером  $M_{C-H}$  утворюються радикали  $M_C^{\bullet}$ :  $M_2^{\bullet} + M_{C-H} \rightarrow M_{2-H} + M_C^{\bullet}$ ,

Радикали  $M_n^{\bullet}$  і  $M_C^{\bullet}$  можна розглядати як реагенти в гомополімеризації мономерів на основі рослинних олій. Тоді залежність швидкості гомополімеризації від концентрації реагентів описується рівнянням:

$$V_{\pi} = k [M_n^{\bullet}]^{0,5} [M_C^{\bullet}]^{1,0} = k [M^{\bullet}]^{1,5} \quad (3.7)$$

Якщо рівняння (3.7) прологарифмувати, то воно дає лінійну залежність  $\lg V_{\pi}$  від  $\lg [M^{\bullet}]$ , тобто

$$\lg V_{\pi} = \lg k + 1,5 \lg [M^{\bullet}] \quad (3.8)$$

Таке рівняння підтверджується одержаними експериментальними даними (рис. 3.8) порядку реакції за ініціатором для 2-N-акрилоїламіноетилолеату – 1,2 і 2-N-акрилоїламіноетиллінолеату – 1,5. Разом з тим, як уже повідомлялося, на відміну від «соєвого», «оливковий» мономер має тільки один подвійний зв'язок в ацильному залишку молекули. Це забезпечує перебіг реакцій передачі ланцюга у меншій мірі ніж у «соєвого» мономеру.

Можна зробити висновок, що 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 [120].

Важливо, що у полімерах на основі синтезованих нами мономерів, кількість протонів А (рис. 3.10), що відповідають водням біля подвійних зв'язків у фрагментах жирних кислот практично не змінюється у порівнянні із структурою самих мономерів (протони Е, рис. 3.3) (1,97 Н у полі-ОМ; 1,98 Н в ОМ та 2,73 Н у полі-СМ; 2,79 Н в СМ). Кількість таких протонів у "жирних" подвійних зв'язках гомополімерів зменшується лише на 0,5 – 2 % порівняно з

мономерами, що відповідає межах похибки. Одержані дані переконливо показують, що переважна більшість подвійних зв'язків у фрагментах жирних кислот у 2-N-акрилоїламіноетилолеаті зберігається під час полімеризації, що можуть бути використані для подальших реакцій поперечного зшивання [135].

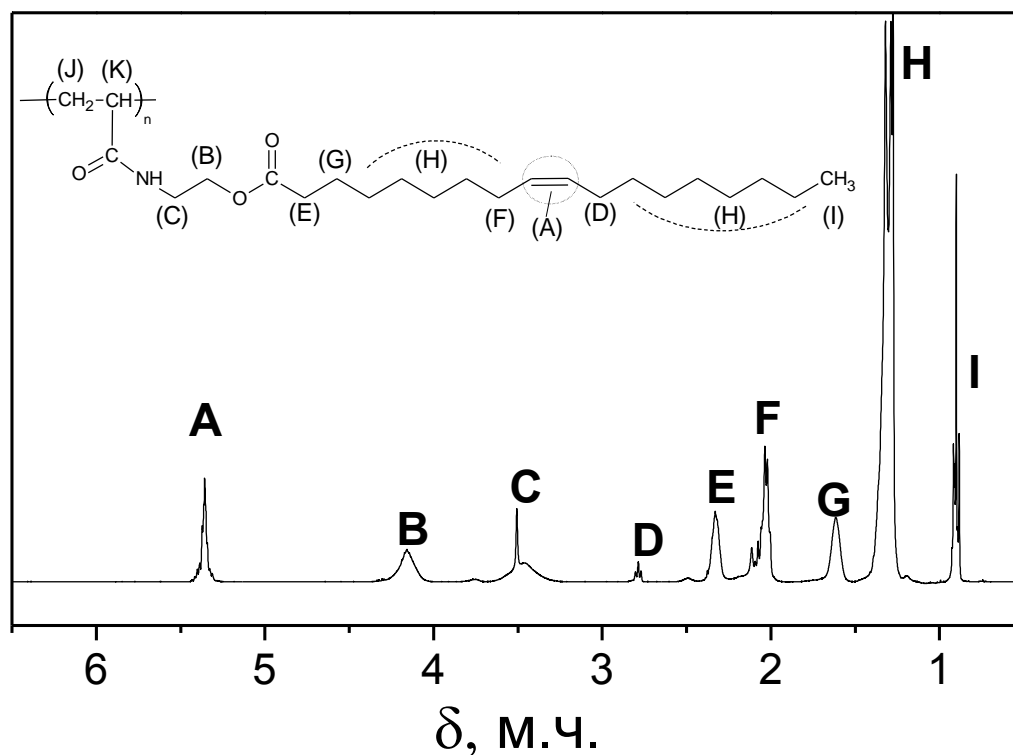


Рис. 3.10. <sup>1</sup>H ЯМР-спектр гомополімеру на основі 2-N-акрилоїламіноетилолеату[135]

У таблиці 3.3. наведені отримані результати щодо швидкості полімеризації та середньочисельної молекулярної маси гомополімерів з мономерів на основі рослинних олій, синтезованих при трьох різних температурах ( $[M] = 1$  моль / л,  $[I] = 0,038$  моль / л). Дані показують, що швидкість полімеризації помітно залежить від хімічної структури мономерів, для менш ненасиченого 2-N-акрилоїламіноетилолеату гомополімеризація відбувається з більшою швидкістю, ніж для більш ненасиченого 2-N-акрилоїламіноетиллінолеату. При цьому середньочисельна молекулярна маса гомополімеру 2-N-акрилоїламіноетилолеату становить 16800 - 23200, а для полімеру із СМ 13600 - 14300 (Табл. 3.3).

Таблиця 3.3

**Характеристика гомополімеризації 2-N-акрилоїламіноетилолеату та  
2-N-акрилоїламіноетиллінолеату [135]**

T, °C	V <sub>п</sub> · 10 <sup>5</sup> , моль/(л·с)		M <sub>n</sub> , г/моль	
	OM	CM	OM	CM
70	12,2	4,3	23200	14300
75	26,1	7,9	21200	14200
80	45,3	11,3	16800	13600

Причиною зменшення молекулярної маси та зниження швидкості полімеризації мономерів може бути алільне інгібування – реакція передачі ланцюга на алільні фрагменти жирних кислот. Для експериментального підтвердження цього припущення проведено визначення констант передачі на мономерний ланцюг. Для визначення констант передачі ланцюга (C<sub>M</sub>) було використано метод Майо [136, 141] при полімеризації мономерів на основі рослинних олій при 348 К. У цьому методі обернена величина середнього ступеня полімеризації за чисельністю залежить від швидкості полімеризації, а C<sub>M</sub> визначається перетином або екстраполяцією в нуль [142].

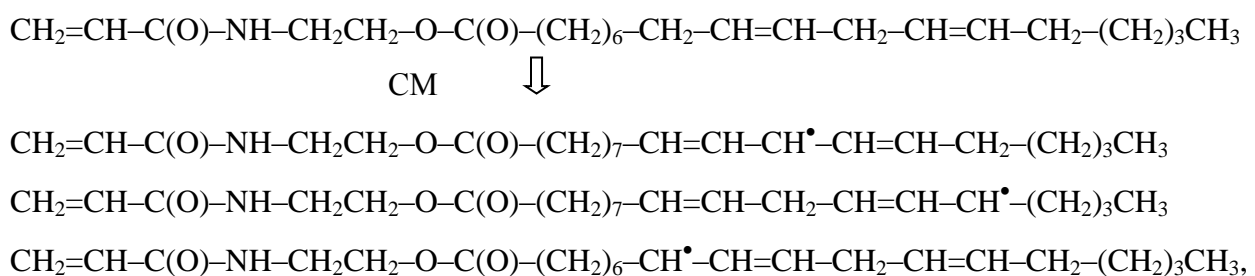
Отримані значення C<sub>M</sub> явно залежать від структури мономеру, зокрема від зменшення кількості C-H груп у α-положенні до подвійних зв'язків жирних кислот. У літературі така група C-H описана як "алільна C-H" [143], в якій водень легко відщеплюється і може брати участь у реакціях передачі ланцюгів, тим самим обриваючи кінетичний ланцюг (передчасний обрив). Хоча ростучий радикал може бути дуже реакційноздатним, як тільки відбувається передача ланцюга на цей алільний C-H, радикал що утворився стає більш стабільним через резонансну стабілізацію і важко ініціює нові ланцюги [136,143]. Часто також алільну передачу називають як деградаційна передача ланцюга полімеризації вільних радикалів.

Значення констант передачі мономерів рослинних олій, експериментально отримані в нашому дослідженні, добре підтверджуються даними про  $C_M$ , що повідомляються для одного з найбільш типових алільних мономерів - алілацетату (0,07) [144]. Отримані результати свідчать про те, що алільний обрив відбувається за допомогою взаємодії між ростучими макрорадикалами та фрагментами ненасичених жирних кислот мономерів на основі рослинних олій під час полімеризації.

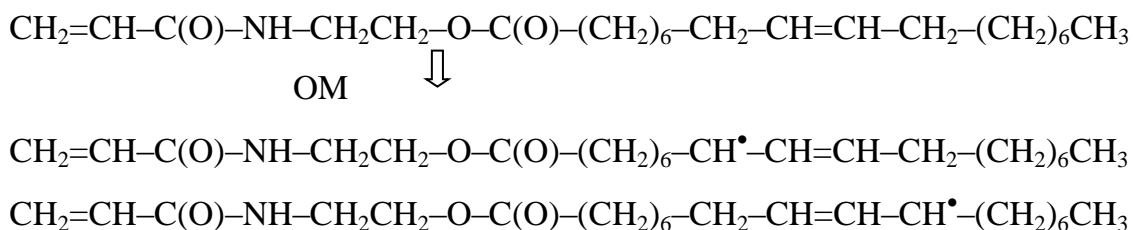
З використанням  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопії встановлено, що в складі молекули мономеру на основі соєвої олії, міститься в середньому 5 рухомих атоми водню, так званих алільних атомів водню, що можуть брати участь у реакції передачі ланцюга [135].

Внаслідок радикальних перетворень (через реакцію передачі ланцюга) молекули 2-N-акрилоїламіноетиллінолеату та вказаних компонентів теоретичного складу вінільного мономеру, утворюють фрагменти, які містять алільні радикали ( $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}^\bullet-$ ). Ці малоактивні радикали, внаслідок спряження, не здатні ініціювати полімеризацію, але можуть брати участь у реакціях обриву, через рекомбінацію з вільними радикалами. Цей процес називається «деградаційна передача ланцюга», або алільний обрив. В цьому випадку, спостерігається автоінгібування полімеризації, коли мономер вступає в побічну реакцію, яка приводить до обриву його власних кінетичних ланцюгів. При цьому, зазвичай, утворюються олігомерні продукти та, в певних умовах, полімерні зшиті структури.

Утворення стабільних радикалів за рахунок "деградаційної передачі ланцюга" для 2-N-акрилоїламіноетиллінолеату можна зобразити наступним чином[120]:



З використанням  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопії встановлено, що у молекулі 2-N-акрилоїламіноетилолеату міститься в середньому 4 алільні атоми водню. Утворення стабільних радикалів через "деградаційну передачу ланцюга" для 2-N-акрилоїламіноетилолеату можна представити як:



Можна стверджувати, що ефект передачі ланцюга визначається ступенем ненасиченості мономеру та очевидно відповідною величиною  $C_M$  для 2-N-акрилоїламіноетилолеату та 2-N-акрилоїламіноетиллінолеату [120]. Залежності швидкості полімеризації від оберненого ступеня полімеризації представлені на рис. 3.11. Значення констант передачі на мономер пояснюються наявністю меншої кількості алільних воднів у структурі «оливкового» мономеру у порівнянні із «соевим» і, відповідно, менш істотним впливом реакцій алільного обриву на полімеризацію «оливкового» мономеру.

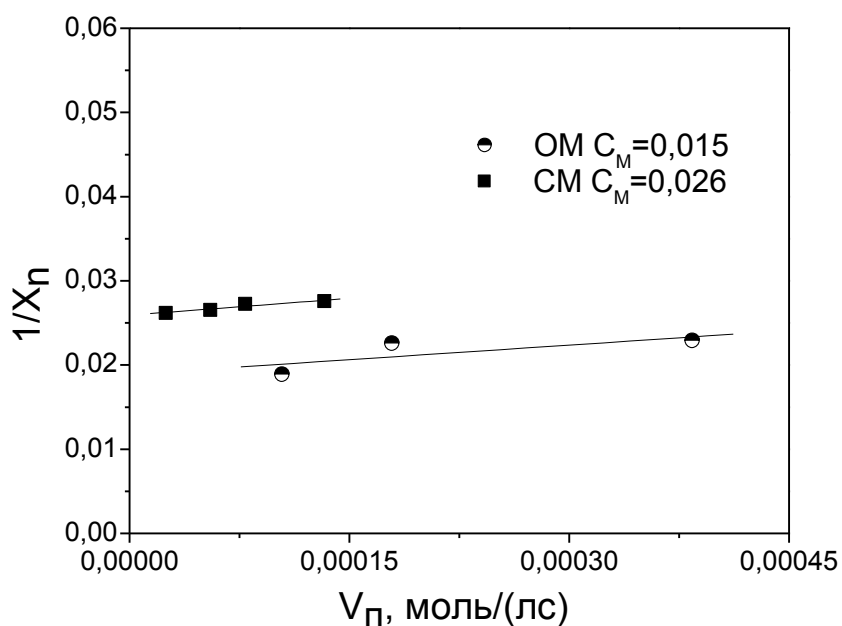




Рис. 3.11. Константи передачі на мономер для гомополімеризації мономерів 2-N-акрилоїламіноетилолеату та 2-N-акрилоїламіноетиллінолеату

Таким чином, виявлені відхилення від класичної кінетики полімеризації можна пояснити двома одночасними реакціями (ростом та передачею ланцюгів), що відбуваються у реакційних центрах в межах одних і тих же молекул вінільного мономеру. Ріст ланцюга – приєднання мономеру до зростаючого макрорадикалу, за яким слідує бімолекулярний обрив макрорадикалів та утворення полімеру. З отриманих результатів в цьому дослідженні видно, що ріст ланцюга та передача ланцюга на мономер співіснують під час полімеризації мономерів на основі рослинних олій.

\*\*\*

В результаті проведених досліджень, отримано новий вінільний мономер – 2-N-акрилоїламіноетилолеат, на основі тригліцеридів рослинних олій через перестерифікацію оливкової олії N-гідроксиетилакриламідом. Згідно даних  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопії встановлено, що домінуючою складовою суміші мономерів, отриманих перестерифікацією оливкової олії, є 2-N-акрилоїламіноетилолеат – мономер із залишками олеїнової кислоти (81,9 %). Визначено основні фізико-хімічні характеристики «оливкового» мономеру. Високогідрофобний характер мономерів на основі рослинних олій підтверджений їх низькою розчинністю у воді ( $0,92 \times 10^{-3}\%$ ). Встановлено, що особливістю вінільних мономерів на основі рослинних олій є наявність в структурі акрилоїламідного фрагменту, який визначає їх реакційну здатність у реакціях вільнорадикальної полімеризації. Проведено дослідження особливостей кінетики гомополімеризації 2-N-акрилоїламіноетилолеату, визначено порядки реакції за мономером та за ініціатором, які складають 1,06 та 1,2 відповідно. Як критерій для порівняння кінетичних даних використовували ступінь ненасиченості залишків жирних кислот у молекулах мономерів. Встановлено, що відхилення порядків зумовлене специфічним механізмом реакції гомополімеризації 2-N-

акрилоїламіноетилолеату — одночасним перебігом реакцій росту макроланцюга та передачі ланцюга (алільний обрив, що відбувається в результаті взаємодії між ростучими макрорадикалами та алільними атомами водню ацилів ненасичених жирних кислот мономерів на основі рослинних олій), чого не передбачає основне рівняння швидкості радикальної полімеризації. Разом з тим, у порівнянні з «соєвим» мономером 2-N-акрилоїламіноетилолеат у меншій мірі, приймає участь в реакціях передачі ланцюга (константа передачі  $C_M(OM) = 0,015$ , тоді як  $C_M(CM) = 0,026$ ). В результаті чого, гомополімеризація «оливкового» мономеру відбувається з більшою швидкістю  $12,2 - 45,3 \cdot 10^{-5}$  моль/(л·с), ніж для більш ненасиченого «соєвого» мономеру -  $4,3 - 11,3 \cdot 10^{-5}$  моль/(л·с). Отримані гомополімери мають вищі молекулярні маси і менший індекс полідисперсності (16800-23200 г/моль для OM у порівнянні з 13600-14300 г/моль для CM).

## РОЗДІЛ 4.

### ОСОБЛИВОСТІ ВІЛЬНОРАДИКАЛЬНОЇ КОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ МОНОМЕРІВ НА ОСНОВІ РОСЛИННИХ ОЛІЙ З ВІНІЛЬНИМИ МОНОМЕРАМИ

Кополімеризація має важливе практичне значення завдяки значним можливостям для цілеспрямованого синтезу полімерів з заданими властивостями і розширення асортименту полімерних матеріалів. Так в результаті полімеризації суміші декількох мономерів утворюється спільний ланцюг, а послідовність з'єднання ланок комономерів залежить від їхньої активності та концентрації. Розвиток сучасної технології виробництва полімерів однозначно свідчить про перевагу кополімерів над гомополімерами. Поєднуючи мономери різної природи, варіюючи співвідношення і розподіл мономерних ланок у макромолекулах кополімерів, можна регулювати такі характеристики полімерних матеріалів, як тепло- і термостійкість, еластичність, міцність, адгезія, прозорість, стійкість до дії розчинників, іонообмінні властивості і т. п.. Разом з тим, кополімеризація є важливим етапом кількісної оцінки реакційної здатності мономерів.

Вільнорадикальна ланцюгова кополімеризація є ефективним способом синтезу значної кількості різних макромолекул за рахунок зміни характеру та кількості мономерів (два або більше), а також для одержання макромолекул з заданими властивостями [136]. Зокрема, введення у структуру полімеру фрагменти ще одного комомеру може пластифікувати отриманий матеріал шляхом зниження міжмолекулярних взаємодій між ланцюгами, тим самим пом'якшуючи полімери та зменшуючи температуру склування [145, 146]. Довгі неполярні фрагменти громіздких комономерів ( $C_{16}$ - $C_{18}$ ), що входять до складу макромолекул, можна вважати хорошими кандидатами для забезпечення внутрішньомолекулярної пластифікації полімерних матеріалів. Слід зазначити, що останній підхід є більш ефективним, ніж зовнішня пластифікація.

Так, в структурі одержаних мономерів на основі рослинних олій присутні два реакційні центри: вінільний подвійний зв'язок,  $CH_2=CH-C(O)-$ , який

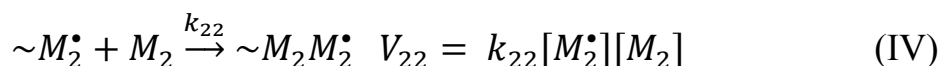
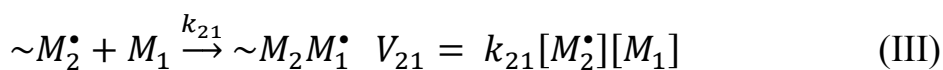
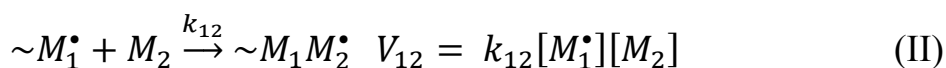
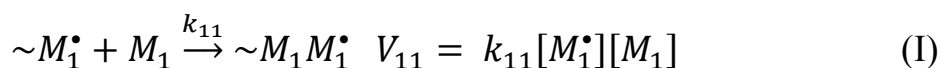
забезпечує участь даного мономеру у ланцюговій радикальній полімеризації та визначає ріст ланцюга, а також ізольовані подвійні зв'язки у фрагментах жирних кислот,  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ , що залишаються практично незмінними у ході вільнорадикальної ланцюгової полімеризації [135]. Саме така будова мономерів робить їх цінною сировиною для синтезу кополімерів з регульованими властивостями. Кополімеризація мономерів на основі рослинних олій з промисловими мономерами, а саме - стиреном, метилметакрилатом, вінілацетатом тощо, може надати можливість одержувати так звані «гребенеподібні полімери» [147]. Макромолекули таких полімерів містять довгі ( $\text{C}_8-\text{C}_{18}$  та  $>$ ) бокові відгалуження в кожній мономерній ланці. Навіть введення окремих ланок мономеру на основі рослинних олій у склад макромолекул інших полімерів, представляє інтерес для створення полімерних покриттів. Слід відмітити, що введення в макромолекули гребенеподібного полімеру ланок інших мономерів, через контрольовану кополімеризацію, не спричиняє порушення їхньої упорядкованої макроструктури. Встановлено, що для гребенеподібних кополімерів кристалізація за рахунок впорядкованого пакування бокових ланцюгів, здійснюється легко і в широкому діапазоні складів, тобто, введення «чужих» ланок у склад макромолекул, вносить порівняно невеликий дефект в пакування гребенеподібних макромолекул [147]. Наявність двох типів структурних компонентів в макромолекулах гребенеподібних полімерів, а саме, основного ланцюга та бокових відгалужень, призводить до того, що в таких полімерних системах реалізується інший порядок в упаковці макромолекул, у порівнянні з пакуванням макромолекул лінійних полімерів. Разом з тим, такі полімери мають можливість обертання навколо зв'язку С-О бокових відгалужень, що сприяє пакуванню макромолекул в упорядковані асоціати, і приводить до формування кристалічних структур. Здатність макромолекул гребенеподібних полімерів до асоціації, як на внутрішньомолекулярному рівні так і на міжмолекулярному, надає можливість застосовувати такі полімери, як активні структуруючі агенти, зокрема, при формуванні покриттів [147].

Для контрольованого синтезу кополімерів заданої будови та враховуючи наявність в молекулах полімеру двох реакційноздатних центрів, що беруть участь в елементарних реакціях радикальної полімеризації, виникла необхідність вивчити закономірності формування макроланцюгів при їхній кополімеризації з іншими вінільними мономерами.

#### 4.1. Кополімеризація 2-N-акрилоїламіноетилолеату з стиреном, визначення констант кополімеризації та Q-е параметрів Алфрея-Прайса[148].

Процес кополімеризації мономерів на основі рослинних олій включає ті ж стадії, що і їхня гомополімеризація: ініціювання, ріст ланцюга, обрив і передача ланцюга. Однак опис цих стадій значно ускладнюється, оскільки зі збільшенням кількості комономерів збільшується кількість елементарних реакцій на кожній стадії [136].

Число реакцій росту, які необхідно враховувати в кінетичній схемі кополімеризації, залежить від числа комономерів і кількості активних центрів, що відрізняються реакційною здатністю [136]. Приєднання активного центру до молекули мономера відбувається при мінімальних енергетичних витратах, тобто з утворенням більш стійких проміжних частинок і меншими стеричними утрудненнями. Так, при кополімеризації двох мономерів  $M_1$  і  $M_2$  розглядаються чотири елементарні реакції росту ланцюга, в яких беруть участь ці мономері і два зростаючих активних центри  $\sim M_1^\bullet$  (ланцюг з кінцевою ланкою мономера  $M_1$ ) і  $\sim M_2^\bullet$  (ланцюг з кінцевою ланкою  $M_2$ ) та відповідні швидкості реакцій:



Вільнорадикальну кополімеризацію мономеру на основі оливкової олії з стиреном проводили у середовищі толуену. Як ініціатор процесу

використовували ДАК (0,038 моль/л). З метою подальшого визначення констант кополімеризації 2-N-акрилоїламіноетилолеату з стиреном, були визначені швидкості кополімеризації для граничних співвідношень комономерів ОМ : стирен= 15 : 85 та 85 : 15 % мольн. (Рис. 4.1), та порівняні з швидкостями кополімеризації для більш ненасиченого мономеру на основі тригліцеридів соєвої олії – 2-N-акрилоїламіноетиллінолеату [6] (Табл. 4.1).

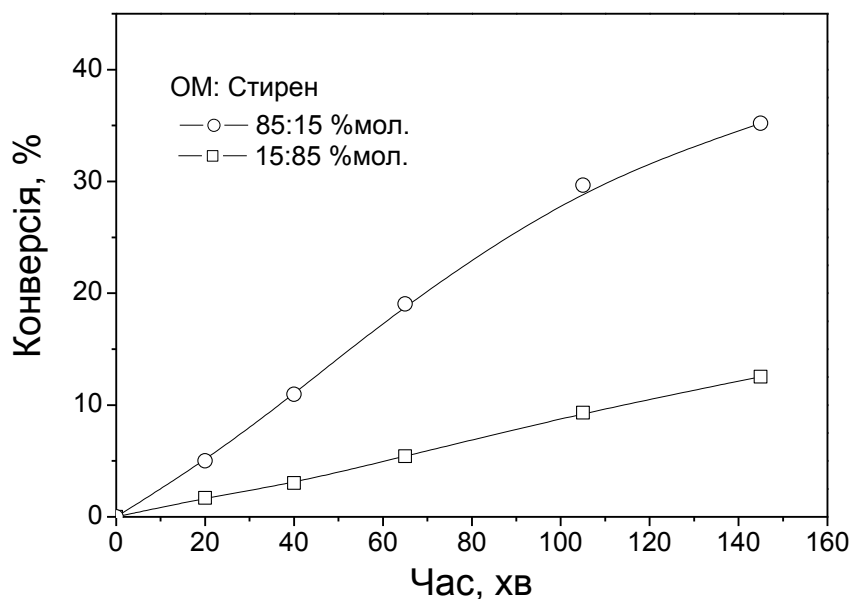


Рис. 4.1. Кінетика вільнорадикальної кополімеризації 2-N-акрилоїламіноетилолеату з стиреном, ініційованої ДАК (0,038 моль/л) при 348 К

Таблиця 4.1

#### Швидкість кополімеризації ОМ та СМ з стиреном

Співвідношення комономерів у реакційній суміші	$V_p$ , моль/л·с	
	ОМ:СТ	СМ:СТ
15:85	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$
85:15	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$

Як видно, з даних наведених в таблиці, швидкість кополімеризації збільшується зі збільшенням вмісту мономеру на основі рослинних олій у реакційній суміші, та зменшується зі збільшенням ненасиченості мономеру. Разом з тим, можна зауважити, що швидкості кополімеризації «оливкового»

мономеру на два порядки вищі від швидкостей кополімеризації соєвого мономеру.

Наступним кроком було встановлення зв'язку між складом кополімеру і складом вихідної суміші мономерів, визначення констант кополімеризації 2-N-акрилоїламіноетилолеату з стиреном у різних співвідношеннях. Для знаходження кількісних співвідношень при ланцюговій кополімеризації приймають ряд припущень, які дозволяють значно спростити обрахунок відповідних рівнянь [136]:

1. Всі стадії кополімеризації незворотні.
2. Кополімеризація відбувається в умовах псевдостационарного стану, коли швидкість утворення активних центрів дорівнює швидкості їхньої загибелі (принцип стаціонарності Боденштейна).
3. Реакційна здатність зростаючих активних центрів не залежить від довжини ланцюга (принцип Флорі).
4. Мономери витрачаються тільки на стадії росту ланцюга. Це впливає з того, що молекулярна маса утворених макромолекул висока, і тому витратою мономерів в реакціях ініціювання та передачі ланцюга можна знехтувати.
5. Швидкість ініціювання не залежить від складу мономерної суміші.

Оскільки вміст ланок  $M_1$  і  $M_2$  у кополімері залежить від співвідношення швидкостей елементарних реакцій росту, наведених вище, то швидкість конверсій обох мономерів в процесі полімеризації можна записати у вигляді співвідношення [136]:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1]}{k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2]} \quad (4.1)$$

Таким чином, диференціальне рівняння складу кополімеру має вигляд [136]:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \quad (4.2)$$

де  $r_1 = k_{11}/k_{12}$  і  $r_2 = k_{22}/k_{21}$  - константи кополімеризації або відносні активності мономерів, що відображають значення констант швидкостей приєднання «свого» і «чужого» мономерів до активного центру, тобто

характеризують вибірковість реакцій росту [143]. Значення  $r_1$  та  $r_2$  залежать від хімічної природи реагуючих мономерів, а в межах одного механізму кополімеризації практично не залежать від температури, так як є відношенням констант швидкостей однотипних реакцій з близькою енергією активації. Як відомо, константи кополімеризації  $r_1$  та  $r_2$  є найважливішими характеристиками, що дозволяють прогнозувати умови синтезу кополімерів заданого складу і будови. Для їхнього розрахунку використовують методи, засновані на рівнянні бінарної кополімеризації в його диференціальній або інтегральній формах [136].

Для визначення складу синтезованих кополімерів та подальшого знаходження констант кополімеризації  $r_1$  та  $r_2$  використовували диференційне рівняння кополімеризації, що відображає залежність «миттєвого» складу кополімеру від складу мономерної суміші та відносної активності мономерів і має вигляд [143]:

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \quad (4.3)$$

де  $[m_1]$  і  $[m_2]$  - вміст мономерних ланок  $M_1$  і  $M_2$  в кополімері, виражається в тих же одиницях, що і концентрації мономерів  $[M_1]$  і  $[M_2]$  вихідної суміші [136].

Кополімеризацію 2-N-акрилоїламіноетилолеату з стиреном проводили при різних мольних співвідношеннях (15 : 85; 30 : 70; 45 : 55; 55 : 45; 70 : 30; 85 : 15) до значень конверсії мономерів 10 — 15 %. Конверсію кополімеру визначали гравіметричним методом, висаджуючи пробу реакційної суміші в семиразовий (за об'ємом) надлишок метанолу, щоб позбавитись від непрореагованих комономерів. Отриману суміш центрифугували у пробірці відомої маси, при 4000 об/хв 5 – 10 хв до повного осадження полімеру. Надосадкову рідину зливали, а осад тричі переосаджували у метанолі, після чого висушували при кімнатній температурі в струмені азоту до сталої маси. Визначення складу кополімеру і вихідної суміші мономерів проводили за допомогою  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопії. Інтегральні інтенсивності сигналів протонів при 0,92 м.ч., що



відповідають протонам метилу у кінцевому ланцюзі мономерів на основі рослинних олій, був нормований для всіх композицій. Арильні протони стирену обраховували в області 7,25 – 6,3 м.ч. (Рис. 4.2).

Отримані значення інтегральних інтенсивностей сигналів разом з молярними масами мономерів на основі рослинних олій та стирену використовували для визначення кінцевого вмісту ОМ у кінцевому кополімері. Отримані кополімери ОМ зі стиреном добре розчинні в дихлорметані, хлороформі, етилацетаті, гептані, толуені, діоксані та тетрагідрофурані, менш розчинні в ацетоні, диметилформаміді.

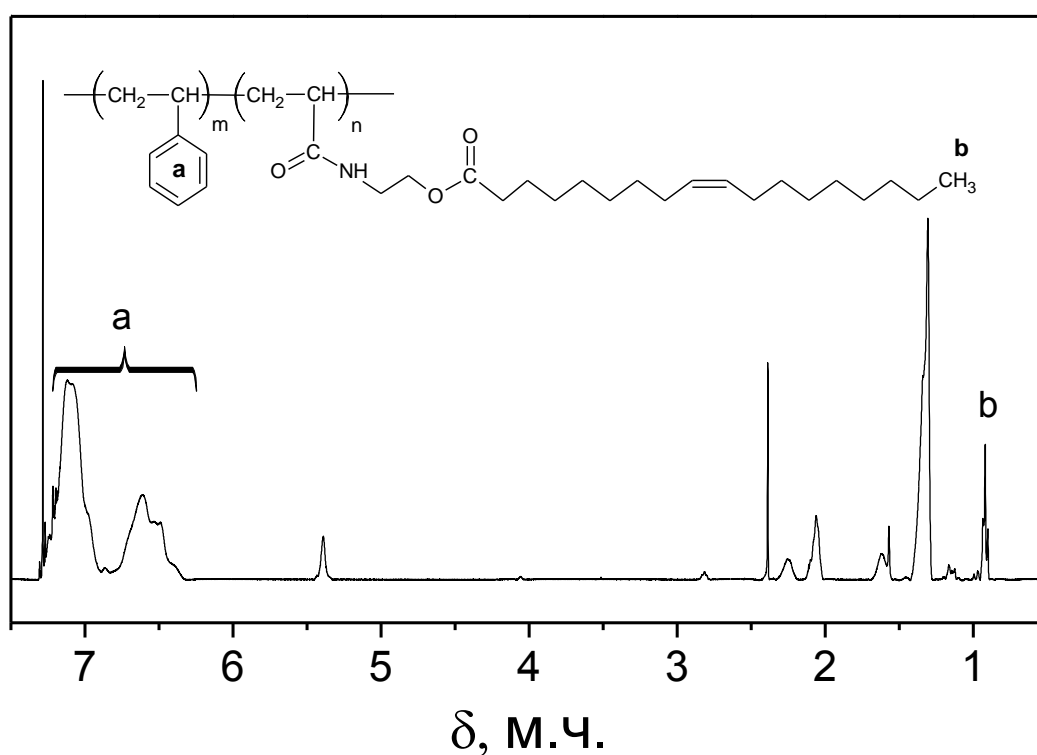


Рис. 4.2.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр кополімеру 2-N-акрилоїламіноетилолеат : стирен (15 : 85 %мольн.)

Для визначення констант кополімеризації використовували графічні методи, зокрема метод лінеаризації – метод Файнмана-Росса, та метод Келена-Тюдоша. Згідно методу Файнмана-Росса рівняння (3) використовується в лінеаризованій формі:  $y = r_2 - r_1x$ , де

$$y = \frac{f_1(1 - 2F_1)}{(1 - f_1)F_1}; \quad x = \left(\frac{f_1}{1 - f_1}\right)^2 \frac{1 - F_1}{F_1}$$

$f_1$ - молярна частка мономера 2-N-акрилоїламіноетилолеату ( $M_1$ ) в вихідній суміші;  $F_1$ - молярна частка цього 2-N-акрилоїламіноетилолеату в кополімері. Згідно графіку (Рис.4.3.),  $r_1$ — тангенс кута нахилу прямої, а відрізок, що відсікається на осі ординат - значення константи  $r_2$  [136, 143]. Наведені дані є середнім арифметичним серії дослідів.

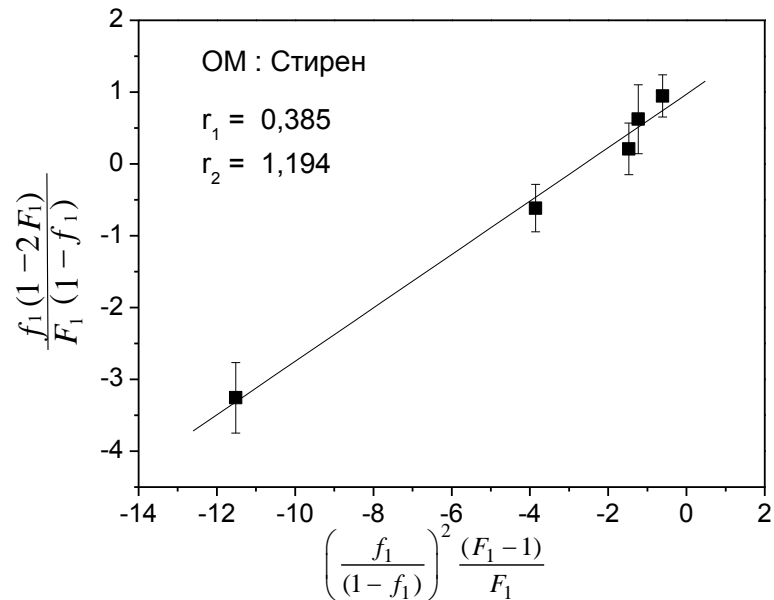


Рис. 4.3. Визначення констант кополімеризації методом Файнмана-Росса.

Паралельно проводили обрахунки констант кополімеризації згідно методу Келена-Тюдоша [136]. За експериментальними даними серії з  $i$  дослідів використовуючи склад мономерної суміші  $[M_1]_i / [M_2]_i$  та відповідні склади кополімерів  $[m_1]_i / [m_2]_i$  розраховували значення  $\eta_i$ ,  $\zeta_i$ ,  $\alpha$  та будували графік в координатах  $\eta - \zeta$  (Рис. 4.4), що представляє лінійну залежність відповідно до рівняння:

$$\eta = r_1 \zeta - \frac{r_1}{\alpha} (1 - \zeta)$$

Порівнюючи дані обраховані різними методами, можна зробити висновок, що значення констант кополімеризації мономеру на основі тригліцеридів оливкової олії з стиреном погоджуються. Для системи 2-N-акрилоїламіноетилолеат : стирен значення констант кополімеризації становлять:  $r_1 = 0,39 \pm 0,05$ ;  $r_2 = 1,19 \pm 0,28$  [149] розраховані різними методами з отриманих даних,

підтверджують наявність відмінностей у реакційній здатності їх подвійних зв'язків в реакціях перехресного росту ланцюга.

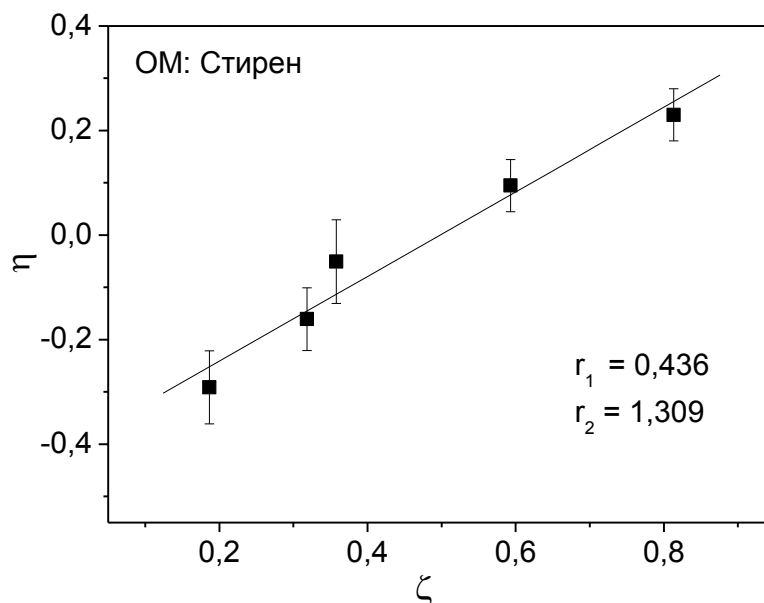


Рис 4.4. Визначення констант кополімеризації методом Келена – Тюдоша

Кількісну оцінку реакційної здатності ненасичених мономерів на основі рослинних олій в радикальній кополімеризації проводили за допомогою напівемпіричного методу Алфрея-Прайса - схеми Q - e, що дозволяє зв'язати константи кополімеризації з параметрами, які характеризують будову мономера. Відомо, що зв'язок між структурою і реакційною здатністю органічної сполуки визначається резонансними, полярними і стеричними факторами. Схема Q-e дає кількісну оцінку резонансних та полярних факторів [136]. Згідно даного методу, константу швидкості приєднання радикала  $i$  до мономера  $j$  можна представити у вигляді:

$$k_{ij} = P_i Q_j \exp(-e_i e_j) \quad (4.4)$$

де  $P$  - параметр реакційної здатності зростаючого радикала;  $Q$  - резонансний параметр мономера, що відображає ступінь приєднання замісника до реакційного центру;  $e$  - фактор полярності, вказує на поляризуючий вплив замісника на реакційний центр в мономері і радикалі [143].

Для стирену умовно прийнято  $Q = 1,0$  і  $e = -0,8$  [150]. Відносні величини  $Q$  і  $e$  для мономерів на основі тригліцеридів рослинних олій визначали з експериментальних значень  $r_1$  і  $r_2$  за рівняннями:

$$e_2 = e_1 \pm \sqrt{-\ln r_1 r_2}$$

$$Q_2 = \frac{Q_1}{r_1} \exp\{-e_1(e_1 - e_2)\} \quad (4.5)$$

З використанням  $Q$  -  $e$  параметрів для стирену [150] та експериментальних значень констант кополімеризації  $r_1 = 0,39 \pm 0,05$  і  $r_2 = 1,19 \pm 0,28$  для пари мономерів 2-N-акрилоїламіноетилолеат – стирен, було обчислено  $Q$  –  $e$  параметри 2-N-акрилоїламіноетилолеату. Результати показують, що отримані значення  $Q$  і  $e$  параметрів подібні для мономерів на основі рослинних олій і становлять  $Q = 0,42 \pm 0,05$ ;  $e = 0,09 \pm 0,08$  для 2-N-акрилоїламіноетилолеату [148] та  $Q = 0,41 \pm 0,01$ ;  $e = 0,18 \pm 0,06$  для 2-N-акрилоїламіноетиллінолеату [6]. Так, для пари комономерів 2-N-акрилоїламіноетилолеат : стирен були розраховані експериментальні дані складу вихідної суміші  $F_i = [M_1]_i / [M_2]_i$  та склад кополімеру  $f_i = [m_1]_i / [m_2]_i$ , де кожні  $[M_1]$  та  $[M_2]$  концентрації комономерів в вихідній суміші, а  $[m_1]$  і  $[m_2]$  - це вміст мономерів в кополімері (Рис. 4.5).

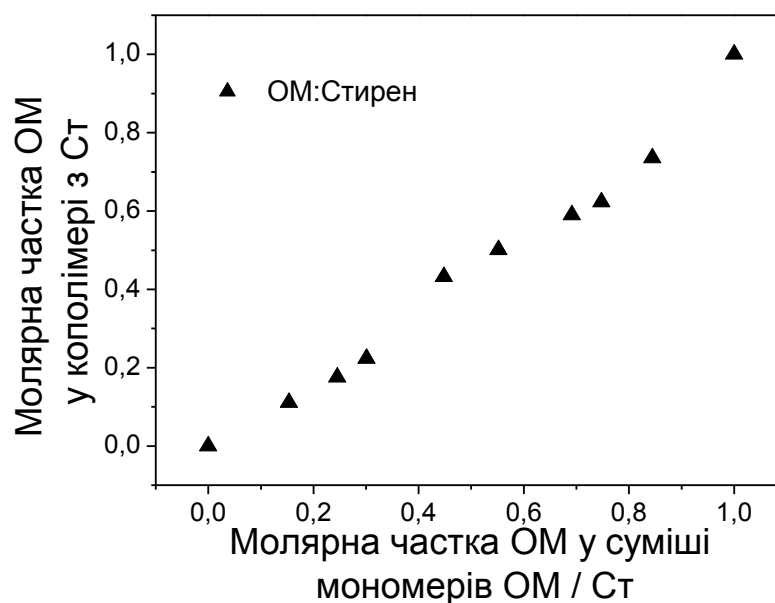


Рис. 4.5. Залежність експериментального вмісту «оливкового» мономера у кополімері з стиреном від вмісту ОМ в початковій реакційній суміші.

З залежності видно, що система наближається до ідеальної кополімеризації, коли швидкість реакції гомоприєднання і перехрестного росту рівні ( $k_{11} = k_{12}$  і  $k_{22} = k_{21}$ ). З отриманих даних, можна зробити висновок, що ростучі радикали з кінцевою ланкою ОМ або СМ в основному приєднуються до комомера стирену ( $r_1 < 1$ ).

#### **4.2. Вільнорадикальна кополімеризація 2-N-акрилоїламіноетилолеату з вінілацетатом, визначення констант кополімеризації.**

Кополімеризація 2-N-акрилоїламіноетилолеату з вінільними мономерами дозволяє одержувати кополімери, що містять у складі залишки олеїнової кислоти. Такі кополімери цікаві для застосування, як поверхнево-активні полімерні речовини, емульгатори, адгезиви, модифікатори міжфазних поверхонь [2, 120]. Так, експериментально визначені Q-e параметри для 2-N-акрилоїламіноетилолеату можуть бути застосовані у подальших розрахунках та контролі складу кополімерів на його основі. Враховуючи те, що вінілацетат (ВА) широко використовується для розробки промислових водних полімерних дисперсій (латексів), в даному дослідженні було вивчено радикальну кополімеризацію 2-N-акрилоїламіноетилолеату з вінілацетатом, для того, щоб оцінити доцільність застосування мономерів на основі рослинних олій при радикальній кополімеризації та здатність регулювати вміст рослинного мономеру у отриманих макромолекулах. Разом з тим відомо, що зростаючі радикали полівінілацетату беруть участь в реакціях передачі ланцюгів. Тому, однією з експериментальних цілей було встановити, чи реакції передачі ланцюга, які спостерігали під час гомополімеризації мономерів на основі рослинних олій [135], впливають на їх поведінку при радикальній кополімеризації.

Вільнорадикальну кополімеризацію мономеру на основі тригліцеридів оливкової олії з вінілацетатом проводили у середовищі толуену, мольні співвідношення комономерів – 15:85; 30:70; 45:55; 55:45; 70:30; 85:15. Конверсію кополімеру визначали гравіметричним методом. За допомогою

переосадження у суміш метанол/вода отримували кополімер, який висушували при кімнатній температурі в струмені азоту до сталої маси. Для кожного з співвідношень комономерів, за допомогою  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопії, було визначено склад кополімерів і вихідної суміші мономерів. Інтегральні інтенсивності протонів при 0,92 м.ч., що відповідають протонам метилу у кінцевому ланцюзі мономерів на основі рослинних олій, нормували для всіх композицій. Інтегральні інтенсивності протонів вінілацетату визначаються для області 5,4 - 5,25 м.ч. (Рис. 4.6). Оскільки в даній області накладаються також інтенсивності протонів 2-N-акрилоїламіноетилолеату, то інтенсивності протонів вінілацетату розраховували як різницю визначених інтегральних інтенсивностей та інтенсивностей гомополімеру 2-N-акрилоїламіноетилолеату.

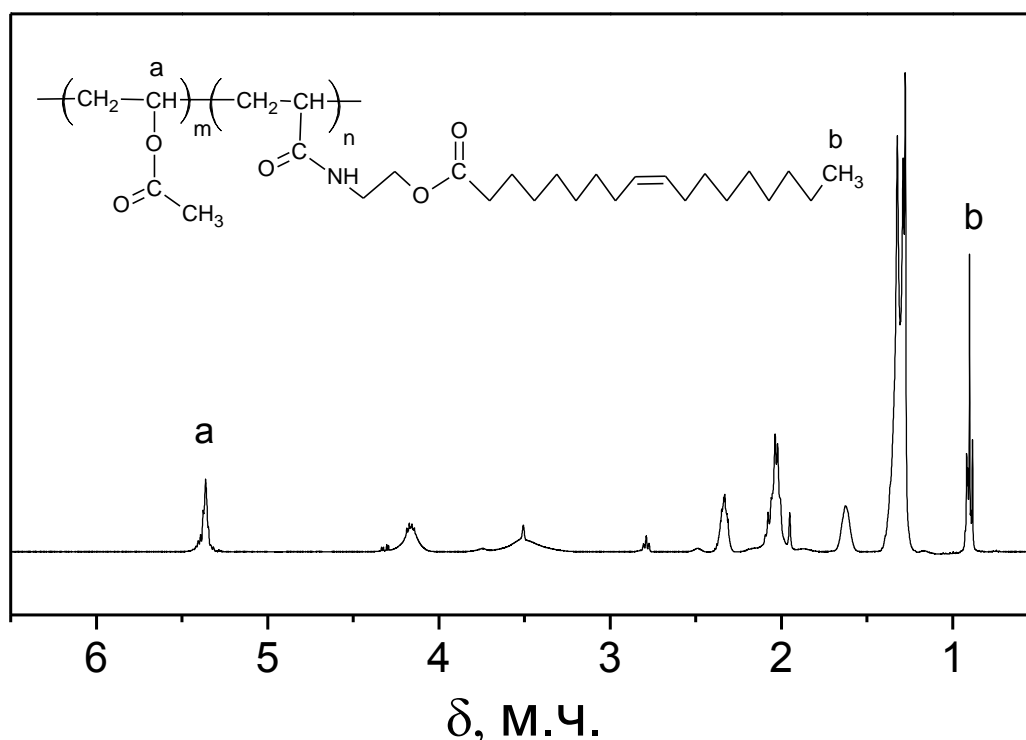


Рис. 4.6.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр кополімеру ОМ:ВА (15:85 % мольн.)

Експериментальний склад кополімерів ОМ – вінілацетат визначали за допомогою  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопії та порівнювали з теоретично розрахованим складом кополімеру. Теоретичний склад кополімерів оцінювали за допомогою схеми Алфрея-Прайса (рівняння 4.5) та табличних даних Q-е параметрів для вінілацетату ( $Q = 0,026$ ;  $e = -0,88$ ) [150], а також Q-е параметрів для ОМ

(Табл.4.2.), згідно яких розраховували константи кополімеризації для пари мономерів 2-N-акрилоїламіноетилолеат:вінілацетат.

Таблиця 4.2

**Константи кополімеризації та Q-е параметри рослинних мономерів з стиреном та вінілацетатом [151]**

Параметри	Кополімеризація зі стиреном		Кополімеризація із вінілацетатом			
	OM	CM	OM		CM	
			Теор.	Експер.	Теор.	Експер.
Q	0,42 ± 0,05	0,41±0,01				
e	0,09 ± 0,08	0,18±0,06				
r <sub>1</sub>	0,39±0,05	0,35 ± 0,03	14,8	3,4±0,2	13,00	7,1±0,3
r <sub>2</sub>	1,19±0,28	1,11 ± 0,10	0,06	0,08±0,03	0,03	0,08±0,04

Отримані результати порівнювали з даними для кополімера типу «соевий» мономер:вінілацетат (Табл. 4.2). На наступному етапі ці r<sub>1</sub> та r<sub>2</sub> були застосовані для розрахунку кожної теоретичної композиції кополімеру за допомогою рівняння кополімеризації Майо-Льюїса (рівняння 3). Залежності обрахованого та експериментально визначеного вмісту 2-N-акрилоїламіноетилолеату у кополімерів від його вмісту у вихідній суміші наведені на рис. 4.5.

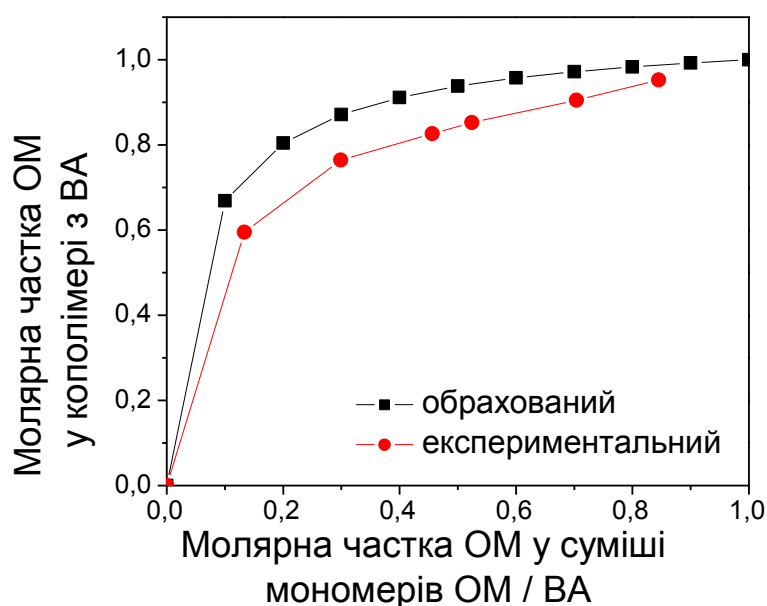


Рис. 4.5. Обрахований та експериментально визначений вміст OM у кополімері з ВА в залежності від OM у вихідній суміші мономерів OM : ВА [148]

Видно, що експериментальні та розрахункові дані добре узгоджуються, що свідчить про те, що радикальна кополімеризація 2-N-акрилоїламіноетилолеату з вінілацетатом описується рівнянням кополімеризації Майо-Льюїса. З точки зору полімеризації в радикальній кополімеризації, одержані мономери на основі рослинних олій можуть бути класифіковані як вінільні мономери.

\*\*\*

Для визначення реакційної здатності мономерів на основі рослинних олій у радикальній кополімеризації вони були кополімеризовані з стиреном та вінілацетатом. Визначені константи кополімеризації та  $Q - e$  параметри 2-N-акрилоїламіноетилолеату були порівняні з вже відомими для 2-N-акрилоїламіноетиллінолеату. Одержані значення  $Q$  і  $e$  для ОМ та СМ 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 пов'язано з наявністю в структурі їх молекул одного і того ж акрилоїламідного фрагмента, який переважно визначає реакційну здатність цих мономерів. Встановлено, що особливості кополімеризації визначаються будовою мономерів на основі рослинних олій і підпорядковуються закономірностям слабоінгібованої полімеризації, внаслідок участі мономерів на основі рослинних олій в реакціях передачі та обриву ланцюга. Разом з тим, формування макроланцюгів підпорядковується відомим (класичним) закономірностям радикальної кополімеризації, а отримані кополімери у подальшому можуть бути використані як складові для адгезивів, модифікаторів міжфазних поверхонь, емульгаторів, поверхнево-активних речовин, полімерних засобів доставки лікарських препаратів.



## РОЗДІЛ 5.

### ОСОБЛИВОСТІ ЕМУЛЬСІЙНОЇ ТА МІНІЕМУЛЬСІЙНОЇ КОПОЛІМЕРИЗАЦІЯ МОНОМЕРІВ НА ОСНОВІ РОСЛИННИХ ОЛІЙ

#### 5.1 Особливості емульсійної кополімеризації мономерів на основі рослинних олій з вінільними мономерами різної водорозчинності

Перша кінетична теорія емульсійної полімеризації, яка вдало описує кінетичні закономірності полімеризації гідрофобних мономерів була запропонована Смітом та Евартом [152] на основі феноменологічних уявлень про виникнення та будову міцел, і закономірності емульсійної полімеризації, які розвинули А.І. Юрженко та В. Д. Харкінс [153, 154]. За їхньою думкою, полімеризація починається у міцелах емульгатора (зазвичай складаються з 20-50 молекул) які містять солюбілізовані молекули мономеру (до 30-50 молекул). Розмір міцел приблизно 0,01 мкм, капель мономеру – близько 10 мкм, частинок кінцевого латексу – в діапазоні 60-120 нм. Їх концентрації, відповідно, дорівнюють близько  $10^{18}$ ,  $10^9$  і  $10^{15}$  мл<sup>-1</sup>. Внаслідок того, що концентрація міцел значно перевищує концентрацію крапель мономеру і сумарна поверхня міцел значно більша, ніж крапель, вірогідність перебігу полімеризації у краплях мізерна [155].

Згідно теорії Сміта-Еварта, емульсійна полімеризація відбувається у три стадії [152]. Процес починається (перша стадія) в міцелах емульгатора і при досягненні конверсії 10 – 15 % вільних міцел не залишається. Подальше зростання полімер-мономерних частинок (ПМЧ) супроводжується підвищенням поверхневого натягу латексу в результаті сорбції на міжфазі молекул емульгатора з водної фази. Прийнято вважати, що з цього моменту починається друга стадія полімеризації. При цьому нові частинки не утворюються, і подальше зростання полімеру відбувається в ПМЧ, які сформувалися раніше. Зростання макрорадикалів в частинках триває до певної межі, коли вигіднішим стає обрив макрорадикалу через реакцію передачі ланцюга. Тоді утворюється "нейтральна" макромолекулу і новий радикал, який

в свою чергу обумовлює формування макрорадикала. Можливий і інший механізм обриву (алільний обрив). Саме на другій стадії утворюється основна кількість латексного полімеру. Показано, що реакція росту ланцюга контролюється не дифузією мономеру з крапель до ПМЧ, а кінетикою приєднання нових ланок мономеру до зростаючого ланцюга. В частинках безперервно, протягом всієї другої стадії, підтримується стан рівноважного набухання полімеру в мономері. Діаметр латексних частинок за період другої стадії зростає не більше ніж в 2 – 2,5 рази (наприклад, від 40 – 50 до 100 нм), так що концентрація мономеру в латексних частинках на цій стадії змінюється незначно. Тому швидкість полімеризації на другій стадії практично постійна. Друга стадія триває до тих пір, поки не вичерпується вільний мономер в краплях. Після зникнення крапель мономеру починається третя стадія полімеризації і концентрація мономеру в частинках зменшується. Це призводить до сповільнення полімеризації та підвищення в'язкості системи полімер-мономер через зменшення концентрації мономеру [152]. Важливим припущенням теорії Сміта-Еварта є те, що швидкість і кінетична довжина ланцюга визначаються проникненням радикалів у ростучі частинки, а не співвідношенням швидкостей росту та обриву ланцюга, як у випадку полімеризації в масі [152].

Таким чином, відповідно до теорії Сміта-Еварта, полімеризація ініціюється в міцелі і продовжується в частинці, що містить мономер та полімер (ПМЧ). Вважається, що швидкість полімеризації визначається числом  $n$  вільних радикалів в ПМЧ, яке приблизно рівне 0,5, що має місце при припущенні, що час життя двох радикалів незначний у порівнянні з проміжком часу між послідовним входом двох радикалів один за одним і частинки, таким чином, містять або один радикал, або жодного [156].

У багатьох роботах з полімеризації гідрофобних мономерів показано [155, 157], що число частинок латексу в одиниці об'єму води ( $N_c$ ) пропорційне концентрації емульгатора ( $[E]$ ) і концентрації ініціатора ( $[I]$ ) у степені 0,6 та 0,4, відповідно. Тоді рівняння швидкості реакції полімеризації можна записати:

$$V_{\text{п}} = K [I]^{0.4} [E]^{0.6} [M] \quad (5.1)$$

де  $K$  – константа.

Прийнято вважати, що в емульсійній полімеризації гідрофобних мономерів, таких як стирен, при концентрації поверхнево-активної речовини (емульгатора) вище ККМ переважає міцелярна нуклеація [158]. В роботах [157, 159] показано, що водоемульсійна полімеризація більш розчинних ніж стирен у воді мономерів (ММА, ВА), може відбуватися за механізмом гомогенної нуклеації. Теорія гомогенної нуклеації [160] припускає, що ростучі у воді олігомери осідають із розчину, після досягнення критичного розміру макромолекули, і обумовлюють початок формування ПМЧ. Існує думка, що міцелярний і гомогенний механізми зародження частинок, кожен окремо не можуть описати всі кінетичні особливості емульсійної полімеризації. Показано, що обидва механізми мають подібні підходи до пояснення особливостей емульсійної полімеризації і реалізуються спільно. Перевага одного з них визначається умовами проведення процесу, зокрема розчинністю мономера у воді та кількістю емульгатора [159].

Тобто, між міцелярним і гомогенним способами нуклеації нема чіткої диференціації уявлень про емульсійну полімеризацію. Обидва способи взаємно доповнюють один одного. Так, міцелярна теорія на відміну від теорії гомогенної нуклеації не здатна пояснити утворення частинок при концентрації в системі емульгатора нижче ККМ. Разом з тим, теорія гомогенної нуклеації не враховує вплив емульгатора на кінцеве число частинок [160, 159].

Вважається, що при низьких концентраціях емульгатора полімеризація відбувається за механізмом гомогенної нуклеації і число частинок визначається процесами їх коагуляції. Збільшення концентрації емульгатора (ще до ККМ) обумовлює стабілізацію первинних частинок [159]. При концентрації емульгатора вище ККМ, поряд з гомогенною нуклеацією, починає реалізуватися міцелярний механізм формування частинок, який домінує при високих концентраціях емульгатора. Зрозуміло, що чим більша розчинність мономера у воді тим вища швидкість гомогенної нуклеації [160]. Разом з тим

показано, що навіть у емульсійній полімеризації стирену (водорозчинність складає 0,029% при 293 К) гомогенна нуклеація має місце [157]. Саме цим пояснюється, що зі збільшенням конверсії спостерігається бімодальний розподіл за розміром латексних частинок.

Механізм нуклеації частинок визначає залежність швидкості емульсійної полімеризації від концентрації емульгатора. При міцелярному механізмі, при концентраціях емульгатора вище ККМ, порядок реакції за емульгатором дорівнює  $\sim 0,6$ . Разом з тим, оскільки при полімеризації багатьох мономерів формування латексних частинок здійснюється за обома механізмами (міцелярний та гомогенний), то величина порядку за емульгатором зазвичай має проміжне значення  $0 < n_e < 0,6$  [159]. Тому, величина порядку за емульгатором може вказувати на частку міцелярного чи гомогенного механізмів нуклеації у загальному процесі водоемульсійної полімеризації.

Показано, що для акрилатів через зростання частки гомогенної нуклеації і меншого числа молекул емульгатора на поверхні частинки у порівнянні з іншими мономерами, порядок за емульгатором повинен зменшуватись. Характерно, що при цьому він зменшується симбатно збільшенню водорозчинності мономера [159].

Важливою характеристикою емульсійної системи є порядок за ініціатором. Згідно міцелярної теорії, його величина дорівнює 0,4. Такий порядок зазвичай спостерігається при емульсійній полімеризації неполярних, погано розчинних у воді мономерів, наприклад стирену. У випадку більш водорозчинних мономерів величина порядку зростає і приймає значення в інтервалі 0,4 – 1,0 [161]. Встановлено, що для акрилатів порядок за ініціатором переважно складає 0,5 [159, 162, 163], що пояснюють перебігом реакції емульсійної полімеризації одночасно у водній фазі і у міцелах.

Первинні радикали при емульсійній полімеризації утворюються, як правило у воді, де вони можуть формувати олігомерні радикали перед тим як потрапити у міцелу, або ПМЧ. Тому, обрив ланцюгів можливий і при взаємодії радикалів у водній фазі. Показано, що вірогідність такого обриву достатньо

велика при високих швидкостях ініціювання у випадках мономерів з низькою розчинністю у воді (гідрофобних мономерів) [159]. Дискусійним є механізм квадратичного обриву у водній фазі олігомерів: стирену, метилметакрилату, вінілацетату. Наявність такого обриву безумовно сприяє механізму гомогенної нуклеації при певних ступенях полімеризації. Квадратичний обрив у водній фазі відіграє важливу роль при кополімеризації гідрофобного і гідрофільного мономерів. У цьому випадку олігомерні радикали, які утворюються у воді збагачені ланками гідрофільного мономеру. Тому вони краще розчиняються у воді і важче проникають у міцели, які в основному містять гідрофобний мономер. Це і обумовлює механізм гомогенної нуклеації [160, 162].

Не дивлячись на те, що число статей які присвячені емульсійній полімеризації постійно зростає [164], публікацій з дослідження кінетики і механізму реакції відносно мало. При емульсійній кополімеризації гідрофобних мономерів з водорозчинними мономерами кінетика і механізм процесу ускладнюються через утворення частинок за гомогенним механізмом. При цьому утворення макромолекул кополімерів може відбуватися в різних місцях гетерогенної системи.

Висока гідрофобність тригліцеридів та мономерів на їх основі, певною мірою обмежує використання рослинних олій в емульсійній полімеризації, а одержання макромолекул латексних полімерів з високим вмістом ланок мономерів на основі рослинних олій залишається проблемою [94]. Надзвичайно низька розчинність гідрофобних мономерів на основі рослинних олій у воді ( $10^{-3}\%$ ) обмежує їх транспортування через водну фазу у міцели емульгатора та включення їх ланок у склад макромолекул латексних полімерів [165]. Крім того, наявність алільних протонів у молекулах мономерів на основі рослинних олій, обумовлює деградаційну передачу ланцюга та автоінгібування процесу, при цьому зменшується швидкість полімеризації та молекулярна маса латексних полімерів [3, 5, 71]. Таким чином, виникає необхідність дослідження кінетичних особливостей та топочімії реакцій емульсійної кополімеризації

гідрофобних мономерів на основі рослинних олій з мономерами які мають різну водорозчинність (стирен, метилметакрилат, вінілацетат).

### 5.1.1. Особливості емульсійної кополімеризації мономерів на основі рослинних олій з стиреном [165]

При вивченні емульсійної полімеризації неполярних мономерів (наприклад, стирен) встановлено, що утворення частинок переважно відбувається за механізмом міцелярної нуклеації [152]. Незважаючи на це, детальне розуміння механізмів утворення часток для кожного нового мономера має вирішальне значення для контролю кінцевих розмірів та кількості частинок латексу.

Мета цього розділу полягає у дослідженні кінетичних особливостей емульсійної кополімеризації високогідрофобних 2-N-акрилоїламіноетилолеату та 2-N-акрилоламіноетиллінолеату з стиреном. Для досягнення даної мети були визначені порядки за емульгатором та за ініціатором реакцій кополімеризації гідрофобних мономерів на основі тригліцеридів рослинних олій зі стиреном. Одержані результати наведені на Рис. 5.1.

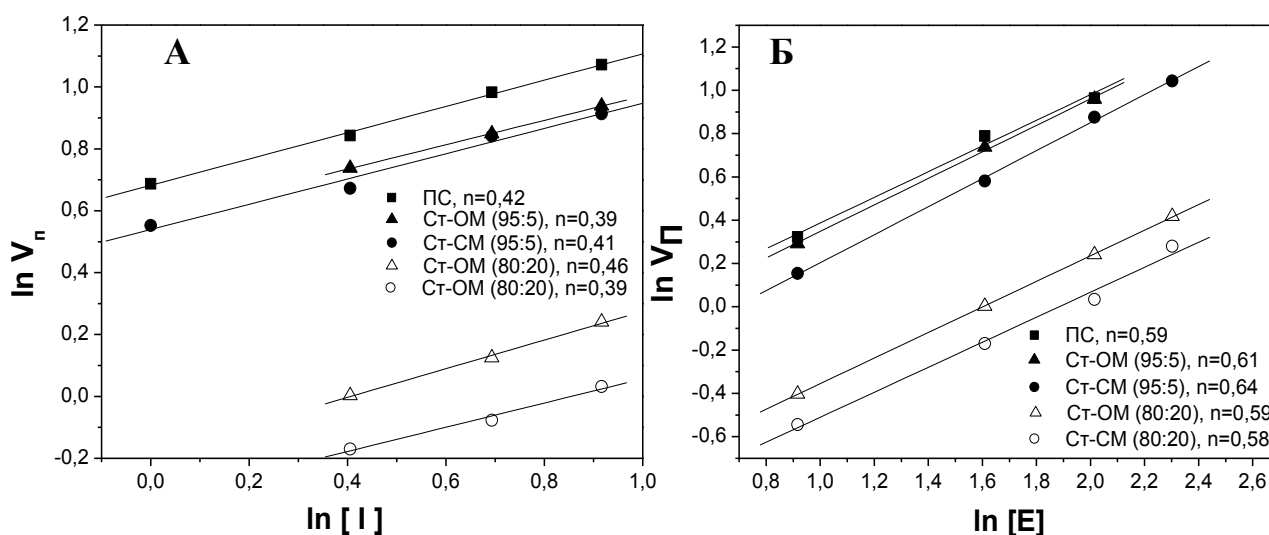


Рис. 5.1. Залежності швидкості кополімеризації стирену з 2-N-акрилоїламіноетилолеатом та 2-N-акрилоїламіноетиллінолеатом від концентрації ініціатора (А) та від концентрації емульгатора (Б)

Видно, що порядок реакції гомополімеризації стирену за ініціатором дорівнює 0,42 (рис. 5.1.А), а за емульгатором – 0,59 (рис. 5.1.Б). У випадку емульсійної кополімеризації гідрофобних мономерів – 2-N-акрилоїламіноетилолеату та 2-N-акрилоїламіноетиллінолеату зі стиреном незалежно від природи мономеру порядки за ініціатором становлять 0,39-0,46 (рис. 5.1.А), а порядки реакції за емульгатором – 0,58-0,64 (рис. 5.1.Б). Таким чином, порядки реакції емульсійної кополімеризації стирену з мономерами на основі рослинних олій задовільно співпадають з відомими значеннями порядків реакції за емульгатором та за ініціатором для гідрофобних мономерів, тоді рівняння швидкості емульсійної кополімеризації стирену з мономерами на основі рослинних олій може бути записане як:

$$V_{\text{п}} = k \cdot [I]^{0,4} \cdot [M] \cdot [E]^{0,6}$$

З результатів наведених на рис. 5.1., можна зробити висновок, що механізм кополімеризації стирену з мономерами на основі рослинних олій (вміст у реакційній суміші - до 20% мас.) відповідає теорії Сміта-Еварта і частинки латексу утворюються за міцелярним механізмом нуклеації. Разом з тим, емульсійна кополімеризація стирену з мономерами на основі рослинних олій має ряд особливостей, які пов'язані з будовою їх молекул (різний ступінь ненасиченості ацилів жирних кислот) та фізико-хімічними властивостями (висока гідрофобність, розчинність у воді –  $10^{-3}\%$ , та потенційна поверхнева активність). Так, важливою особливістю кополімеризації стирену з цими мономерами є те, що вони в реакціях радикальної полімеризації одночасно проявляють властивості мономерів та сповільнювачів процесу полімеризації. При цьому частка цих реакцій визначається будовою мономеру (ступенем ненасиченості молекули) [148].

Хоча експериментальні дані показали, що кополімеризація стирену з мономерами на основі рослинних олій відповідає теорії емульсійної полімеризації гідрофобних мономерів Сміта-Еварта, визначення розміру та кількості латексних частинок вказують на наявність змішаного механізму нуклеації (міцелярного та гомогенного) [94]. Особливості структури молекул

рослинних мономерів, а саме наявність полярної акрилоїламідної групи та гідрофобного «хвоста», вказують на їх потенційні поверхнево-активні властивості [166]. Очевидно, цим пояснюється наявність гомогенної нуклеації частинок при емульсійній кополімеризації стирену з мономерами на основі рослинних олій. Разом з тим, молекулярна маса латексних кополімерів ( $M_n = 120000 - 380000$ ), залежно від природи мономерів на основі рослинних олій («оливковий», «соевий» мономери), зменшується через збільшення ступеня їх ненасиченості та їх вмісту в реакційній суміші, що пов'язано з перебігом деградаційної передачі ланцюга на ненасичені ацили жирних кислот [165]. Ця функція може бути використана для контролю молекулярної маси латексних полімерів через регулювання вмісту таких мономерів у реакційній суміші.

Таким чином, для кращого розуміння та вивчення процесу емульсійної полімеризації гідрофобних та високогідрофобних мономерів є доцільність досліджень та встановлення кінетичних особливостей і топохімії реакцій емульсійної кополімеризації вінільних гідрофобних мономерів на основі тригліцеридів рослинних олій з полярними мономерами, різної водорозчинності.

### **5.1.2. Особливості емульсійної кополімеризації мономерів на основі рослинних олій з метилметакрилатом**

Кополімери акрилатних мономерів широко застосовуються для синтезу різноманітних латексів, які використовуються як полімерні покриття, в'язучі матеріали, модифікатори полімерних поверхонь [167]. Для синтезу таких латексів застосовують акрилатні мономери з різною водорозчинністю (розчинність у % при 298 К) метилакрилат – 5,0, метилметакрилат – 1,5, етилакрилат – 1,5, бутилакрилат – 0,2. Деякі акрилатні мономери гідрофобні і практично не розчиняються у воді, так, 2 – етилгексилакрилат, який використовується для одержання адгезивів [168], має розчинність близько 0,01 %. Слід зауважити, що водорозчинність 2-N-акрилоїламіноетиллінолеату



та 2-N-акрилоїламіноетилолеату складає  $10^{-3}\%$  [135] і їх можна віднести до типу високогідрофобних мономерів.

Емульсійна полімеризація водорозчинних мономерів може відбуватися одночасно і у водній фазі, і в міцелах [169]. З аналізу літератури можна зробити висновок, що в цьому випадку процес може включати: 1. Полімеризацію водорозчинного мономера у розчині; 2. Полімеризацію з участю мономера у міцелах; 3. Полімеризацію за участю сформованих частинок полімеру ПМЧ; 4. Полімеризацію за участю низькомолекулярних гідрофобних сполук диспергованих у водній фазі (гексадекан) [169]. Емульсійна полімеризація водорозчинних мономерів, при концентраціях емульгатора нижче ККМ, відбувається за механізмом гомогенної нуклеації і часто супроводжується утворенням коагулюму. Беручи до уваги, що водорозчинність мономерів на основі рослинних олій складає  $10^{-3}\%$ , а метилметакрилату – 1,5% можна передбачити, що така кополімеризація буде відбуватися переважно за міцелярним механізмом (з певною часткою гомогенного механізму) та дозволить забезпечити утворення стабільних латексів.

Мета цього розділу полягає у дослідженні емульсійної кополімеризації метилметакрилату (водорозчинність 1,5%) з мономерами на основі тригліцеридів рослинних олій у різних співвідношеннях комономерів, визначенні кінетичних особливостей процесу та дослідженні механізму утворення латексних частинок, визначенні властивостей латексів та латексних полімерів.

Емульсійна полімеризація здійснювалася в дисперсійному середовищі в присутності поверхнево-активної речовини – додецилсульфату натрію. Оскільки в процесі використовувався розчинний у воді ініціатор – персульфат амонію (ПСА), то процеси зародження, зростання і обриву ланцюга відбувалися в різних фазах гетерогенної системи [156]. Відомо, що цей ініціатор внаслідок побічних процесів підвищує кислотність середовища, що впливає на розпад ініціатора, таким чином, для успішного перебігу процесу використовували буферний розчин ацетату натрію. Емульсійну кополімеризацію

метилметакрилату з 2-N-арилоїламіноетилолеатом та 2-N-акрилоїламіноетиллінолеатом проводили при їх вмісті у реакційній суміші 5 та 20 % мас. Залежність конверсії кополімерів від часу, при 5 % мас. поверхнево-активної речовини, ініційованої 1,5 % мас. персульфату амонію при температурі реакції – 333 К наведена на рисунку 5.2.

Як видно з рис. 5.2.А збільшення вмісту ланок мономерів на основі рослинних олій у макромолекулах кополімерів приводить до певного зменшення швидкості реакції кополімеризації. Разом з тим, умови проведення емульсійної кополімеризації дозволяють досягати достатньо високих конверсій процесу (87-95%).

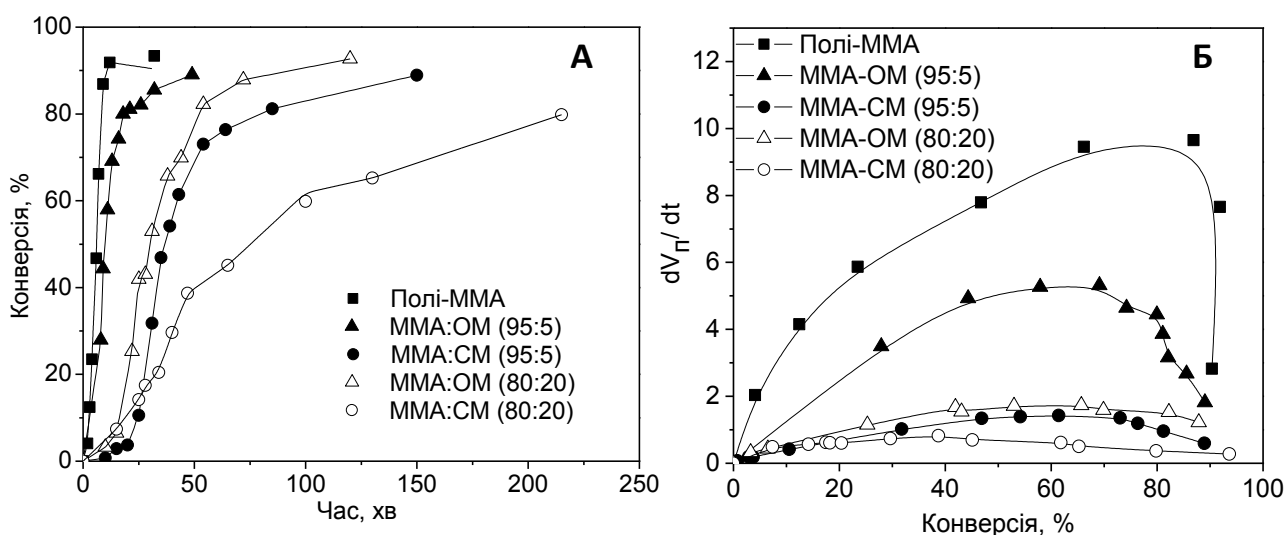


Рис. 5.2 А - Кінетика емульсійної кополімеризації метилметакрилату з 2-N-арилоїламіноетилолеатом та 2-N-акрилоїламіноетиллінолеатом; Б- Залежності зміни швидкості кополімеризації від конверсії

З рис. 5.2. можна прослідкувати вплив ступеня ненасиченості мономерів на основі рослинних олій, при різних їх співвідношеннях у кополімері, на кінетику емульсійної кополімеризації. Так, при концентрації емульгатора 5 % мас. (рис. 5.2.Б.) спостерігається, що при включенні ланок ОМ і СМ у кополімер та при збільшенні його вмісту (до 20 % мас.) у реакційній суміші відбувається зменшення швидкості реакції порівняно з гомополімеризацією метилметакрилату. Зменшення швидкості, очевидно, спричинене впливом

деградаційної передачі ланцюга на мономер (алільний обрив) через присутність алільних протонів у ненасичених ацильних залишках мономерів на основі рослинних олій [135]. Разом з тим, спостерігається певне зменшення швидкості кополімеризації реакційної суміші на основі «соєвого» мономеру у порівнянні з швидкістю кополімеризації суміші з «оливковим» мономером у своєму складі. Ці відмінності можна пояснити різними ступенями ненасиченості мономерів на основі рослинних олій. Очевидно, що передача ланцюга більш виражена для реакцій з більш ненасиченим 2-N-акрилоїламіноетиллінолеатом у порівнянні з 2-N-акрилоїламіноетиллолеатом.

Слід зауважити, що на кривих залежностей конверсії від швидкості полімеризації (рис. 5.2. Б) проглядаються три етапи, які пояснюються наявністю трьох типових (класичних) феноменологічних інтервалів в емульсійному процесі, а саме - зародження латексних частинок (конверсія мономерів досягає до 20%, перша стадія), зростання латексних частинок (швидкість кополімеризації залишається майже незмінною, друга стадія) та завершальна стадія - зменшення швидкості кополімеризації (кінець процесу).

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 [159]. Залежності швидкості кополімеризації метилметакрилату з ОМ та СМ ініціатора наведені на рисунку 5.3.

З наведених залежностей видно, порядки реакції за ініціатором для поліметилметакрилату – 0,51, а для кополімерів з мономерами на основі рослинних олій – 0,56 – 0,69, що співпадає з відомими даними для водорозчинних акрилатів [159]. При збільшенні вмісту ОМ та СМ у реакційній суміші значення порядків за ініціатором не суттєво відхиляється від відомого, що може бути пояснене наявністю деградаційної передачі ланцюга на мономер.

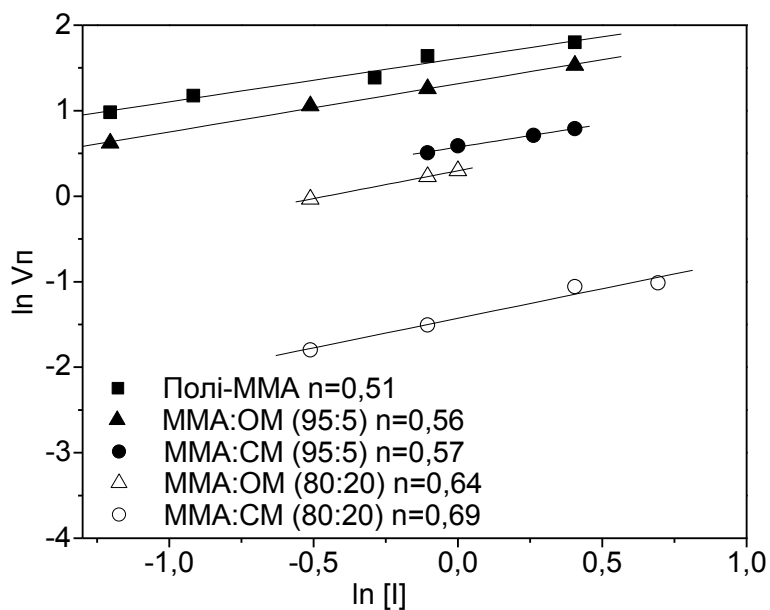


Рис. 5.3. Залежності швидкості кополімеризації метилметакрилату з ОМ та СМ від концентрації ініціатора ( $[E] = 5\%$ ,  $T = 333\text{K}$ ).

Відомо, що молекули емульгатора не тільки визначають стійкість латексних частинок, не тільки формують адсорбційні шари на поверхні латексних частинок і в них відбувається локалізація місця перебігу радикальних реакцій, але і на початку процесу емульсійної полімеризації вони виконують транспортну роль – утворюють адукти або сольватують молекули гідрофобних речовин (мономерів, макрорадикалів) і транспортують їх у зону формування адсорбційних шарів, або навіть потрапляють у ядро міцел (захоплюються) [159]. Роль емульгатора в процесі емульсійної полімеризації є визначальною і у кінетиці процесу, і у формуванні структури полімерів [136].

Для визначення порядку реакції за емульгатором проводили ряд реакцій при змінних значеннях концентрації емульгатора у реакційній системі, при цьому концентрація ініціатора залишалася однаковою ( $[I] = 1,5$  моль/л). Логарифмічні залежності швидкості кополімеризації метилметакрилату з мономерами на основі рослинних олій від концентрації емульгатора наведені на рисунку 5.4.

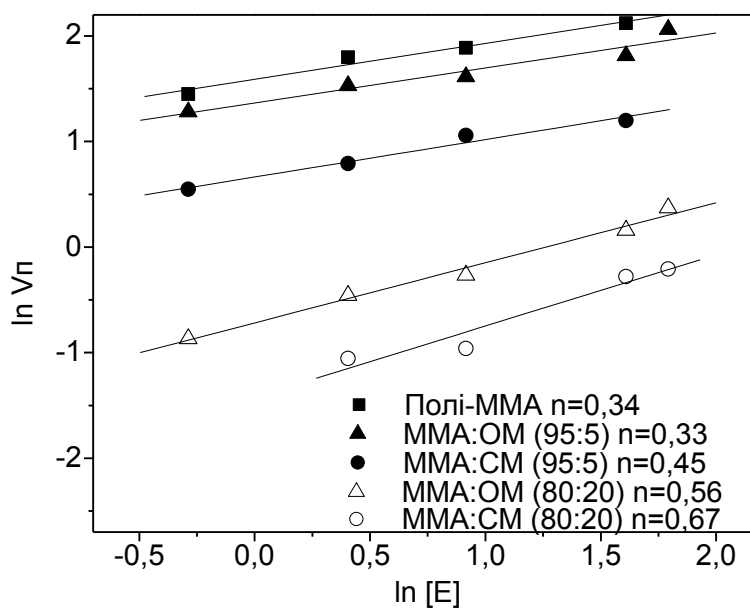


Рис. 5.4. Залежності швидкості кополімеризації метилметакрилату з ОМ та СМ від концентрації емульгатора ( $[I] = 1,5\%$ ,  $T = 333\text{K}$ ).

Порядок за емульгатором для реакцій емульсійної кополімеризації метилметакрилату з 2-N-акрилоїламіноетилолеатом та 2-N-акрилоїламіноетиллінолеатом зростає зі збільшенням вмісту мономеру на основі рослинних олій в реакційній суміші. Так для гомополімеризації метилметакрилату він складає 0,34, а в присутності 5% «оливкового» мономеру – 0,33, при додаванні 5% «соевого» мономеру – 0,45; в присутності 20% «оливкового» мономеру – 0,56, 20% «соевого» мономеру – 0,67 [170]. Відомо, що для гідрофобних мономерів, при міцелярному механізмі емульсійної полімеризації, порядок реакції за емульгатором близький до 0,6 [152]. Отримані порядки за емульгатором очевидно пояснюються зростанням загальної гідрофобності мономерної суміші і відповідним зростанням частки частинок зароджених у міцелі. Тобто процес емульсійної полімеризації, в даному випадку, відбувається переважно за міцелярним механізмом, або в ПМЧ, або в адсорбційних шарах емульгатора.

Разом з тим, полімеризація частково відбувається і за гомогенним механізмом [170]. Виходячи з даних та враховуючи потенційні поверхнево-активні властивості ОМ і СМ (зокрема, через полярну «голову» - акрилоїл-

амідний фрагмент і гідрофобний «хвіст» - фрагмент жирних кислот), для емульсійної кополімеризації метилметакрилату з цими мономерами характерний змішаний механізм нуклеації частинок (міцелярний і гомогенний). Проте, слід зауважити, що такий процес можливий при концентраціях поверхнево-активної речовини вище критичної концентрації міцелоутворення.

Колоїдно-фізичні властивості латексів, які отримані емульсійною кополімеризацією метилметакрилату з ОМ та СМ ([Е] = 5 % мас.) наведені в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1.

**Колоїдно-фізичні властивості латексів на основі метилметакрилату  
та рослинних мономерів**

Зразок	$V_{п} \cdot 10^2$ , %/с	Конверсія, %	D, нм	$N_{ч} \cdot 10^{-18}$ , 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

З таблиці 5.1 видно, що кількість латексних частинок у емульсійному процесі залежить від механізму утворення ПМЧ і залишається незмінною при полімеризації, за відсутності побічних процесів (реакція передачі ланцюга). Разом з тим, отримані значення кількостей частинок близькі, незалежно від ступеня ненасиченості та вмісту мономерів на основі рослинних олій. Молекулярна маса кінцевих латексних полімерів зменшується, оскільки збільшується частка мономерів на основі рослинних олій в вихідній суміші мономерів і відповідно збільшується ступінь ненасиченості (табл. 5.1). Зменшення молекулярної маси в ряді кополімерів можна пояснити деградаційною передачею ланцюга на «соєвий» чи «оливковий» мономер, як це розглянуто нами у попередніх розділах.

### 5.1.3. Особливості емульсійної кополімеризації мономерів на основі рослинних олій з вінілацетатом

Відомо, що кінетичні особливості емульсійної полімеризації залежать від водорозчинності мономерів [156]. Порядки емульсійної полімеризації за емульгатором різко зменшуються при збільшенні розчинності мономерів у воді. Так, наведено ряд залежностей порядку реакції за емульгатором від властивостей мономеру, зокрема зі збільшенням їх водорозчинності: стирен  $[E]^{0,6}$ , бутілметакрилат  $[E]^{0,5}$ , бутилакрилат  $[E]^{0,4}$ , метилметакрилат  $[E]^{0,4}$ , вінілацетат  $[E]^{0,25}$  та акрилонітрил  $[E]^{0,2}$  [171]. Вінілацетат відрізняється від інших вінільних мономерів своїми високими значеннями водорозчинності, крім того для нього характерні високі значення констант передачі ланцюга та здатність до утворення розгалужених полімерів. Разом з тим дослідження емульсійної гомополімеризації вінілацетату показали, що порядок реакції за ініціатором майже вдвічі більше від порядку реакції за ініціатором, згідно теорії Сміта-Еварта (0,4), що пояснюється тим що полівінілацетат набрякає у воді [172].

Мета цього розділу полягає у дослідженні кінетичних особливостей емульсійної кополімеризації вінілацетату з 2-N-акрилоїламіноетилолеатом.

Залежність конверсії кополімерів від часу, при 5 % мас. додецилсульфату натрію, ініційованої 1,5 % мас. персульфату амонію, при температурі реакції – 333 К, наведена на рисунку 5.5. Видно, що введення навіть 5 % мас. 2-N-акрилоїламіноетилолеату до складу реакційної суміші суттєво зменшує швидкість емульсійної полімеризації.

Були визначені порядки кополімеризації вінілацетату з гідрофобним 2-N-акрилоїламіноетилолеатом за емульгатором та за ініціатором. Одержані результати наведені на Рис. 5.6. Видно, що порядки реакції за ініціатором (0,8 – 0,76) удвічі більші від порядків за теорією Сміта-Еварта, що співпадає з літературними даними [172]. Разом з тим, введення мономерів на основі рослинних олій до складу реакційної суміші практично не впливає на значення порядків реакції за ініціатором. Причиною цього може бути дуже висока

реакційна здатність радикалів вінілацетату та їхня здтність до реакцій передачі ланцюга.

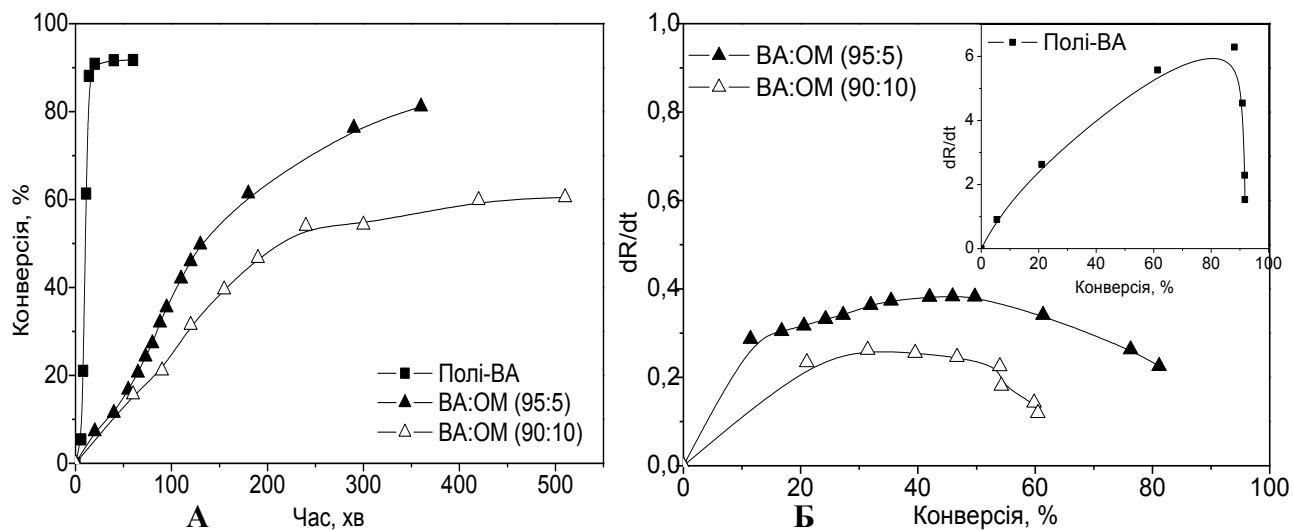


Рис. 5.5. А - Кінетика емульсійної кополімеризації вінілацетату з 2-N-акрилоїл-аміноетилOLEАТОМ, та залежності швидкості кополімеризації від конверсії (Б)

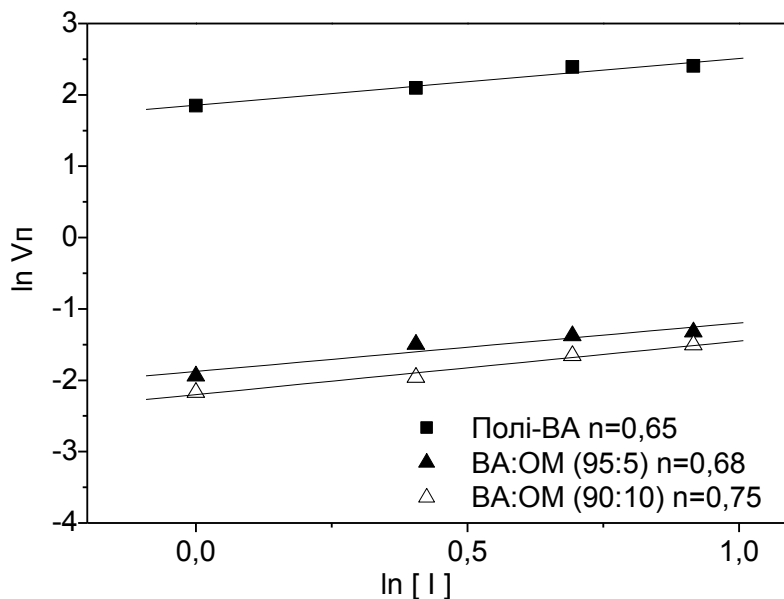


Рис. 5.6. Залежності швидкості кополімеризації вінілацетату з 2-N-акрилоїл-аміноетилOLEАТОМ від концентрації ініціатора ( $[E] = 5\%$ ,  $T = 333\text{ K}$ ).

Порядок за емульгатором для реакцій кополімеризації вінілацетату з 2-N-акрилоїламіноетилOLEАТОМ визначали при змінних значеннях концентрації емульгатора в реакційній системі, при однаковій концентрації ініціатора ( $[I] =$



1,5 % мас.). Залежності швидкості кополімеризації вінілацетату з «оливковим» мономером від концентрації емульгатора наведені на рис. 5.7.

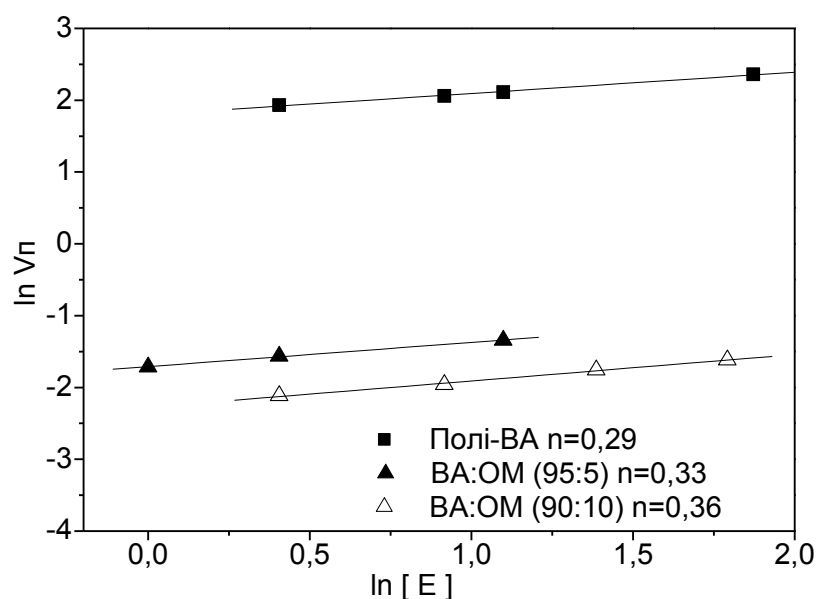


Рис. 5.7. Залежності швидкості кополімеризації вінілацетату з 2-N-акрилоїламіноетилолеатом від концентрації емульгатора ( $[I] = 1,5\%$ ,  $T = 333\text{ K}$ )

З наведених залежностей видно, що порядок за емульгатором для реакцій емульсійної кополімеризації вінілацетату з «оливковим» мономером (0,38 – 0,36) практично не змінюється при збільшенні вмісту мономеру на основі рослинних олій в реакційній суміші.

Колоїдно – хімічні властивості латексів на основі вінілацетату та 2-N-акрилоїламіноетилолеату наведені в таблиці 5.2.

Таблиця 5.2.

**Колоїдно-хімічні властивості латексів на основі вінілацетату та 2-N-акрилоїламіноетилолеату**

Зразок	Конверсія, %	Vп, %/ХВ	D, нм	$N_q \cdot 10^{-18}$ , 1/Л	$\sigma$ , мН/м	Mn, г/моль
Полі-ВА	91,7	10,7	118	0,275	34,4	284000
ВА:ОМ (95:5)	81,2	0,47	210	0,044	32,9	46200
ВА:ОМ (90:10)	60,5	0,36	204	0,051	34,5	30500

З таблиці 5.2. видно, що процес кополімеризації вінілацетату з 2-N-акрилоїламіноетилолеату відбувається зі зменшенням швидкості реакції при збільшенні концентрації «оливкового» мономеру. При цьому спостерігається суттєве зменшення молекулярних мас кінцевих кополімерів (46200-305000). Слід відмітити, що при збільшенні вмісту «оливкового» мономеру до 10% спостерігалось незначне утворення коагуляту, але при збільшенні вмісту до 20% - кількість коагуляту становила понад 60%. Зміна кількості латексних частинок у емульсійному процесі вказує на зміни в механізмі утворення ПМЧ або на перебіг побічних процесів, що потребує додаткових досліджень.

#### **5.1.4. Особливості топохімії емульсійної кополімеризації мономерів на основі рослинних олій з метилметакрилатом**

Топохімія і механізм емульсійної полімеризації акрилатних мономерів, в певній мірі, визначається їх розчинністю у фазах гетерогенної системи, перш за все у водній фазі. Синтезовані нами мономери на основі рослинних олій є надзвичайно гідрофобними і їх розчинність дорівнює  $10^{-3}\%$ .

В фундаментальній роботі Черна та Ліна [121] досліджені особливості емульсійної полімеризації метилметакрилату і показано, що для метилметакрилату спостерігаються змішані механізми зародження полімерних частинок (міцелярна та гомогенна нуклеації). У випадку надлишку молекул емульгатора вільні міцели можуть використовуватися як резервуари молекул емульгатора для нуклеації частинок, що формуються у водній фазі, тим самим змінюючи механізм нуклеації частинок. Разом з тим, включення в структуру кополімеру макромолекул високогідрофобних мономерів на основі тригліцеридів рослинних олій має вплив на процес полімеризації та механізм нуклеації. Проте кількісно встановити основний механізм нуклеації частинок є складним завданням. Використання водонерозчинного барвника (Blue 70) дозволяє якісно оцінити механізм нуклеації частинок в емульсійній кополімеризації метилметакрилату з 2-N-акрилоїламіноетилолеатом та 2-N-акрилоїламіноетиллінолеатом.

Оскільки вивчення топохімії процесу є цікавим у випадку водорозчинних мономерів, а емульсійна кополімеризація рослинних мономерів з вінілацетатом утруднена, тому вивчення механізму нуклеації частинок проводили на прикладі емульсійної кополімеризації метилметакрилату з 2-N-акрилоїламіноетиллінолеатом та 2-N-акрилоїламіноетилолеатом. Експеримент проводили при різних співвідношеннях комономерів, як контрольний дослід використовували гомополімеризацію метилметакрилату. За методикою [157] до розчину емульгатора додавали барвник (Blue 70), який попередньо розчиняли у частині метилметакрилату, з наступним додаванням розчину ініціатора та комономерної суміші. Слід відмітити, що високогідрофобні молекули барвника не можуть дифундувати з крапель мономеру і міцел з зростаючими частинками латексу. Тому перед початком полімеризації, більшість барвника містилася в краплях мономеру, окремі краплі сольобілізувались в мономер-набряклих частинках. Таким чином, визначення кількості барвника, що буде наявним у кінцевому латексному полімері дає цінні уявлення про механізм зародження частинок.

Отриманий латекс фільтрували з метою відділення твердих домішок. Загальний сухий залишок та конверсію визначали гравіметричним методом. Конверсія зменшувалась з збільшенням вмісту рослинних мономерів у реакційній суміші, для поліметилметакрилату – 98,4%, при введенні 20% «оливкового» мономеру – 81,3%, 20% «соевого» мономеру – 73,8%.

Було визначено масову частку водонерозчинного барвника, що міститься у частинках кінцевого латексу за допомогою УФ-спектроскопії (при довжині хвилі 670 нм). Поглинання при цій довжині хвилі для розчину поліметилметакрилату в ацетоні не було виявлено. Таким чином, наявність поліметилметакрилату в зразку не показує ніякого впливу на УФ-поглинання синього барвника при 670 нм. Калібрувальну криву отримували для серії розведень контрольного зразку. Точки, отримані на графіку робочого розчину, апроксимували лінійною прогресією. Отримане рівняння лінійної регресії, у подальшому використовували для розрахунку кількості барвника в дослідних

пробах. Проби для визначення кількості барвника отримували шляхом розчинення 0,5 мл зразка латексу, відібраного з середини емульсії, в 5 мл ацетону. Було досліджено, що концентрація барвника, що міститься у частинках кінцевого латексу змінна в часі і стає постійною після 12 днів витримки. Таким чином, динаміку вмісту барвника у кінцевому латексі прослідковували протягом 12 днів. Тонкий шар синього осаду у нижній частині зразку, що утворюється за певний час, свідчить про осідання молекул барвника, які містяться у гетерогенному середовищі (латексі). На рис. 5.8. наведені ділянки УФ-спектрів поглинання зразків, одержані протягом 12 днів.

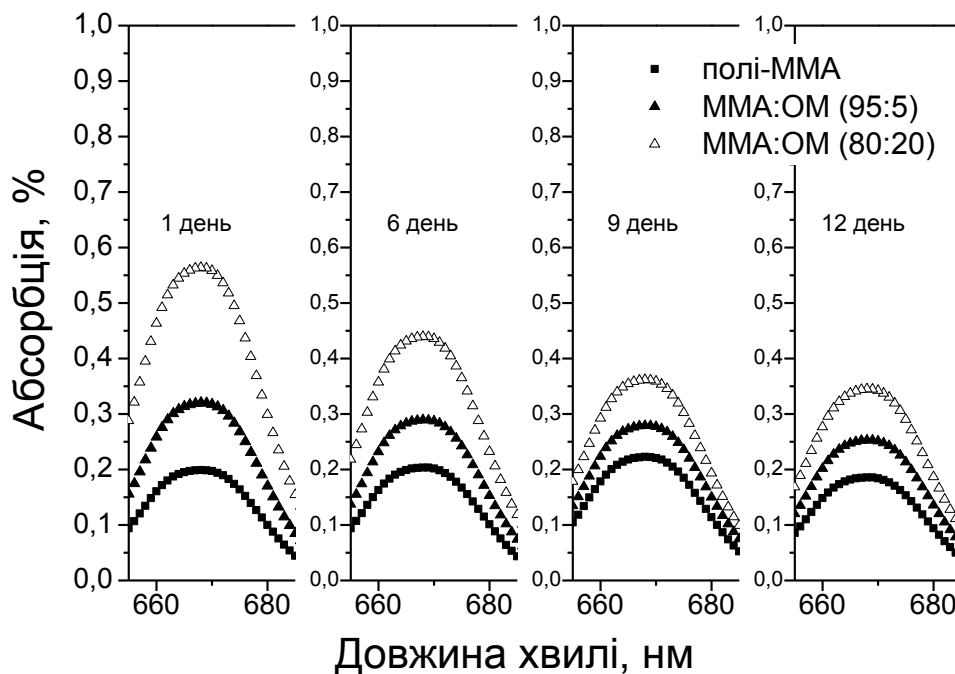


Рис. 5.8. УФ-спектри поглинання латексних кополімерів метилметакрилату з ОМ та СМ, що містять водонерозчинний барвник.

З одержаних значень інтенсивностей поглинання було розраховано кількість барвника, що включений у кінцевий латексний полімер. Спостерігалось, що при збільшенні вмісту мономерів на основі рослинних олій у складі кополімеру з метилметакрилатом та зі збільшенням їхньої ненасиченості, кількість барвника, включеного у латексні частинки збільшується.

Для розрахунку кількості частинок утворених за міцелярним або гомогенним механізмом використано наступні рівняння:

$N_{ч,м} = N_M (P_{барвн} - P_{барвн;0}) / P_{барвн;м}$  – кількість частинок латексу на одиницю об'єму води утворених в міцелі,  $N_M$  – кількість міцел на одиницю води,  $P_{барвн}$  – кількість барвника включеного у латексні частинки,  $P_{барвн;м}$  – відсоток барвника, доданого спочатку, солубілізованого в міцелах.

$N_{ч,г} = N_{ч} - N_{ч,м}$  – кількість частинок латексу на одиницю об'єму води, утворених за механізмом гомогенної нуклеації.

Виходячи з отриманих значень кількості частинок утворених за міцелярним та гомогенним механізмами розраховані співвідношення частки латексних часток, що утворені у міцелі ( $N_{ч, м} / N_{ч}$ ) до частки латексних часток, утворених гомогенною нуклеацією ( $N_{ч, г} / N_{ч}$ ) (рис. 5.9.) Використання супергідрофобного барвника, що абсолютно нерозчинний у водній фазі, дозволило прослідкувати, що при гомополімеризації метилметакрилату близько 21% латексних частинок зароджується за міцелярним механізмом. При додаванні ОМ в реакційну суміш з метилметакрилатом частка частинок латексу, що зароджується у міцелах, різко зростає до приблизно 74% для 20 мас.% ОМ (рис. 5.9.).

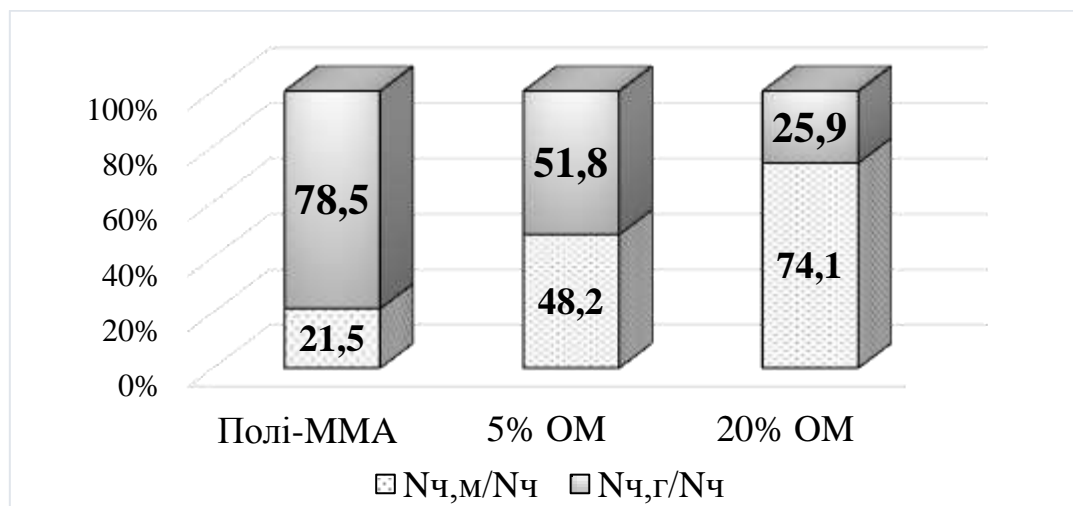


Рис. 5.9. Співвідношення частки латексних часток, що утворені у міцелі ( $N_{ч, м} / N_{ч}$ ) до частки латексних часток, утворених гомогенною нуклеацією ( $N_{ч, г} / N_{ч}$ )

Разом з тим, включення гідрофобного мономеру на основі рослинних олій у реакційну суміш, дозволяє збільшити гідрофобність реакційної суміші, тим самим зміщувати центри зародження латексних частинок у міцели.

Таким чином, використання водонерозчинного синього барвника (Blue 70) дозволяє прослідкувати топохімію процесу емульсійної кополімеризації метилметакрилату з мономерами на основі рослинних олій та запропонувати механізм зародження латексних частинок. При цьому наявність фрагментів жирних кислот у кополімері сприяє збільшенню частки міцелярної нуклеації латексних частинок [170]. Експериментальні результати вказують на те, що топохімія емульсійної колімеризації мономерів на основі рослинних мономерів з метилметакрилатом значною мірою залежить від концентрації і природи ОМ та СМ, а також від водорозчинності акрилатного мономеру.

## **5.2. Особливості мініемульсійної кополімеризації мономерів на основі рослинних олій з стиреном та метилметакрилатом.**

Емульсійна полімеризація високогідрофобних мономерів утруднена обмеженою дифузією частинок мономеру через водну фазу. Мініемульсійна полімеризація не має таких обмежень і може застосовуватись для полімеризації як гідрофобних так і гідрофільних мономерів. Для промислового застосування в якості компонентів полімерних покриттів, перш за все, цікаві латексні кополімери мономерів на основі рослинних олій з стиреном та метилметакрилатом. Виходячи з особливостей структури мономерів на основі рослинних олій, зокрема наявності алільних атомів водню у ацилі жирних кислот, та їх здатності брати участь у реакціях передачі ланцюга з утворенням малоактивних радикалів, доцільною була їх мініемульсійна кополімеризація з вінільними мономерами з врахуванням певних умов процесу.

Кількість ініціатора (ДАК) підтримували в межах 0,5 – 1,5 %, для того щоб забезпечити формування найменшої кількості вільних радикалів у реакційній суміші, які здатні до участі у реакціях передачі ланцюга. Процес ініціювання полімеризації проводили при найменш можливій температурі –

333 К (343 К), що дозволяло забезпечити ефективний перебіг реакції росту макромолекул латексного полімеру.

Як відомо, 2-N-акрилоїламіноетилолеат та 2-N-акрилоїламіноетиллінолеат мають достатньо велику молекулярну масу та довжину ланцюгів і у гомогенному середовищі здатні формувати асоціати з певною в'язкістю мікросередовища [135]. Так, з метою полегшення доступу вільних радикалів до подвійних зв'язків мономерів на основі рослинних олій, мініемульсійну полімеризацію проводили у присутності розчинника – октанолу.

Оскільки гетерофазна полімеризація мономерів на основі рослинних олій вивчена не достатньо, тому важливим було дослідити поведінку «оливкового» мономеру при мініемульсійній кополімеризації з метилметакрилатом. Досліджено кополімеризацію з незначним включенням 2-N-акрилоїламіноетилолеату у реакційну суміш. Характеристика отриманих латексних полімерів наведена у таблиці 5.3.

Таблиця 5.3.

**Характеристика латексів одержаних мініемульсійною  
кополімеризацією метилметакрилату та 2-N-акрилоїламіноетилолеату**

Склад вихідної суміші, %	Склад кополімеру, %	Конверсія, %	C[E], %	D, нм	Сухий залишок латексу, %	M <sub>n</sub> , г/моль
95 : 5	98,1: 1,9	98,6	1,0	80,1±21,5	39,45	173000
		99,8	2,0	67,9±14,5	40,21	175800
85 : 15	88,6 :11,4	89,5	1,0	125,5±21,1	35,1	118900
		95,2	2,0	75,0±18,2	37,9	132200

З таблиці 5.3. видно, що включення 5 – 15% 2-N-акрилоїламіноетилолеату у реакційну суміш дозволило отримати латексні полімери з хорошими характеристиками, зокрема: конверсія – понад 89%, сухий залишок латексу – близький до 40%, молекулярні маси полімерів в діапазоні 132000 – 173000. Аналіз синтезованих латексів методом трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) вказує на те, що в ході кополімеризації мономерів на основі рослинних

олій з метилметакрилатом утворюються переважно сферичні частинки, що мають унімодальний розподіл за розміром (рис. 5.10). Результати TEM-зображень узгоджуються з даними отриманими методом динамічного розсіювання світла (ДРС), одержаними для кополімерів з різним вмістом мономерів на основі рослинних олій у реакційному середовищі (таблиця 5.3.).

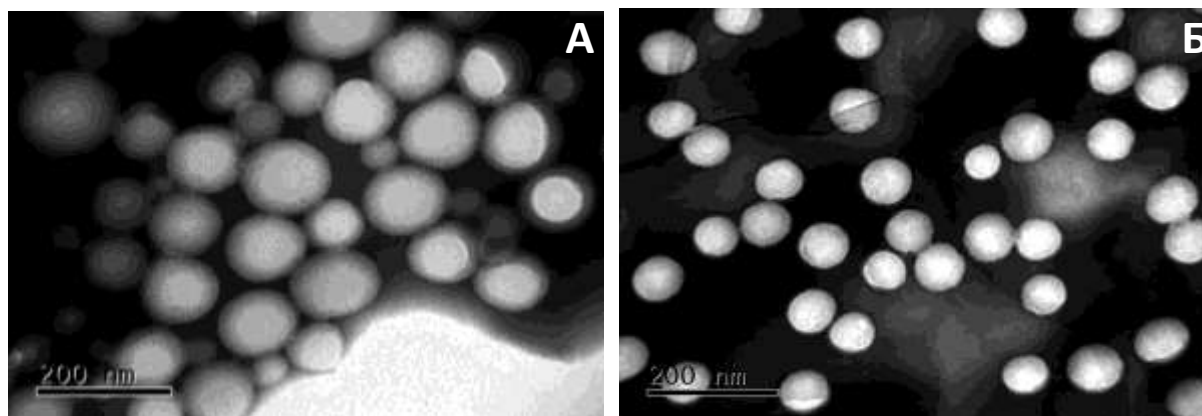


Рис. 5.10. TEM-зображення частинок латексних кополімерів метилметакрилату з 2-N-акрилоїламіноетилолеатом ( А- 5% «оливкового» мономеру; Б – 15% «оливкового» мономеру у реакційній суміші)

Наступним кроком був синтез латексних полімерів з більшим вмістом мономерів на основі рослинних олій (до 60% у реакційній суміші). Отримані латекси на основі стирену та метилметакрилату з ОМ та СМ стійкі при кімнатній температурі протягом декількох місяців. Сухий залишок кінцевого продукту визначали гравіметрично. Структуру та склад кополімерів визначали за допомогою  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопії. Характеристика отриманих латексних полімерів на основі метилметакрилату з 2-N-акрилоїламіноетилолеатом та 2-N-акрилоїламіноетиллінолеатом представлена у таблиці 5.2.; на основі стирену – таблиця 5.3.

Як було визначено за допомогою  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектроскопії вміст мономерів на основі рослинних олій у латексних кополімерах з метилметакрилатом коливається від 6,5-33,5% мас., у кополімерах з стиреном –15-57% мас. Більшість подвійних зв'язків у ацилах жирних кислот (80-95%) зберігаються під



час мініемulsionної полімеризації і здатні до подальшого поперечного зшивання латексних полімерів.

Таблиця 5.2.

**Характеристика латексів отриманих мініемulsionною полімеризацією метилметакрилату з ОМ та СМ [173]**

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 5.3.

**Характеристика латексів отриманих мініемulsionною полімеризацією стирену з ОМ та СМ [173]**

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

З таблиць 5.2 і 5.3 видно, що конверсія залежить від ступеня ненасиченості мономерів на основі рослинних олій. Вищі конверсії отримано при кополімеризації метилметакрилату та стирену з менш ненасиченим «оливковим» мономером.

Молекулярна маса латексних кополімерів зменшується у діапазоні 180000 - 34400 (табл. 5.2, 5.3). Як уже повідомлялося, таке зниження  $M_n$  можна пояснити деградаційною передачею ланцюга на рослинний мономер.

\*\*\*

Мономери на основі рослинних олій – 2-N-акрилоїламіноетилолеат та 2-N-акрилоїламіноетиллінолеат, які мають різні ступені ненасиченості, кополімеризували в емульсії зі стиреном, метилметакрилатом та вінілацетатом, досліджували особливості кінетики кополімеризації. Встановлено, що механізм кополімеризації стирену з мономерами на основі рослинних олій описується теорією Сміта-Еварта, оскільки порядки реакції за ініціатором становлять 0,39-0,46, а порядки реакції за емульгатором – 0,58-0,64. При цьому частинки латексу утворюються за міцелярним механізмом нуклеації. При емульсійній кополімеризації більш водорозчинних мономерів ніж стирен (метилметакрилат, вінілацетат) латексні частини переважно утворюються за гомогенним механізмом. Порядки реакції емульсійної кополімеризації метилметакрилату з OM та CM за ініціатором дорівнюють 0,56 - 0,69, а порядки реакції за емульгатором – 0,33 - 0,67. Встановлено, що збільшення вмісту високогідрофобних мономерів на основі рослинних олій у реакційній суміші сприяє утворенню латексних частинок у міцелі. З використанням емульсійної та мініемульсійної полімеризації OM та CM з стиреном або метилметакрилатом одержано стабільні водні дисперсії полімерів з розмірами частинок латексу 40-210 нм. При цьому, вміст ланок OM та CM у складі макромолекул латексних полімерів складає 5-60 мас.%. Середньо-чисельна молекулярна маса одержаних полімерів знаходиться в діапазоні значень 30000-391500. Встановлено, що молекулярна маса латексних кополімерів зменшується зі збільшенням ступеня ненасиченості мономерів на основі рослинних олій та їх вмісту у реакційній суміші, що пояснюється наявністю деградаційної передачі ланцюга на ненасичені фрагменти ацилів жирних кислот.

Синтезовані латекси та латексні полімери є перспективними об'єктами для створення біодеградабельних полімерних покриттів з контрольованими фізико-механічними властивостями, через цілеспрямоване регулювання вмісту ланок мономерів на основі рослинних олій 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).

## РОЗДІЛ 6.

### ШЛЯХИ ПРАКТИЧНОГО ЗАСТОСУВАННЯ ЛАТЕКСІВ ОДЕРЖАНИХ МІНІЕМУЛЬСІЙНОЮ КОПОЛІМЕРИЗАЦІЄЮ МОНОМЕРІВ НА ОСНОВІ РОСЛИННИХ ОЛІЙ

Формування полімерних матеріалів з відновлюваних ресурсів привертає увагу дослідників оскільки вони мають ряд переваг у порівнянні з такими матеріалами нафтохімічного походження. Поновлювані матеріали, головним чином рослинні олії, стали широко використовуватися в синтезі нових полімерних матеріалів, через їхню доступність, біодеградабельність та низьку вартість. Вибір рослинних олій для формування полімерних матеріалів пропонує нові можливості їхнього застосування в харчовій та косметичній промисловості, засобів доставки ліків [7].

#### **6.1. Фізико-механічні властивості покриттів на основі латексів одержаних мініемульсійною кополімеризацією мономерів на основі рослинних олій з метилметакрилатом та стиреном**

Синтезовані мономери на основі рослинних олій, які здатні до вільнорадикальної полімеризації, мають різний ступінь ненасиченості [135]. Вплив рівня ненасиченості на полімеризаційну здатність мономерів на основі рослинних олій вивчений в ряді досліджень [6, 135, 124, 148]. В цих роботах ступінь ненасиченості використовується, як критерій характеристики емульсійної кополімеризації, та властивостей латексних плівок, термо-механічних властивостей латексних полімерних покриттів [148]. Введення ланок жирних кислот у полімерний ланцюг кополімерів забезпечує ефект пластифікації та надає полімерним матеріалам та покриттям на їхній основі високу гідрофобність.

Щоб дослідити ефект пластифікації та вплив ненасиченості мономеру на латексні властивості, з використанням мініемульсійної полімеризації, було синтезовано серії латексів з 2-N-акрилоїламіноетилолеату та 2-N-акрилоїл-

аміноетиллінолеату, при цьому як комомери, використовували стирен та метилметакрилат [174]. Відомо, що гомополімери стирену та метилметакрилату є жорсткими та крихкими матеріалами з низькими значеннями розтягу при розриві [173]. Кількість мономерів на основі рослинних олій в кополімеризації варіювали від 10 до 40% мас для латексів з метилметакрилатом і від 25 до 60% мас. для латексів з стиреном. Слід відмітити, що одержані латекси мають розмір частинок 50-150 нм і стабільні (більш 3 місяців) при температурі навколишнього середовища [148].

Присутність ланок мономерів на основі рослинних олій у латексних кополімерах зменшує температуру склування ( $T_g$ ), що приводить до збільшення гнучкості макромолекул полімеру [97]. Збільшення кількості ланок таких мономерів у макромолекулах кополімерів суттєво знижує температуру склування кінцевого латексного кополімеру від 100-105 °С (для полістирену та поліметилметакрилату відповідно) до кімнатної температури, перетворюючи крихкі матеріали на плівкоутворюючі гнучкі полімери (таблиця 6.1. та 6.2) [173]. Більше того, структура мономерів на основі рослинних олій впливає на температуру склування латексних кополімерів. Температура склування менш ненасиченого кополімеру на основі оливкової олії вища до 283 К у порівнянні з кополімером на основі соєвої олії. Цей ефект можна пояснити різною рухливістю фрагментів довгих жирних кислот, що призводить до загальної мобільності полімерного ланцюга. Разом з тим, мономер на основі рослинних олій – 2-N-акрилоїламіноетиллолеат та 2-N-акрилоїламіноетиллінолеат забезпечують ефект пластифікації кополімерів, оскільки їхні ланки у макромолекулах виконують роль внутрішніх пластифікаторів, завдяки довгим ацилам жирних кислот.

Мономер на основі соєвої олії має у складі фрагмент лінолевої кислоти, з двома подвійними зв'язками в ацилі. Мономер на основі оливкової олії містить у ацилі тільки один подвійний зв'язок. Більша кількість подвійних зв'язків у складі «соєвого» мономеру підвищує рухливість полімерних ланцюгів та зменшує міжмолекулярні взаємодії у полімерній матриці. Наявність подвійного

зв'язку забезпечує здатність ацилів жирних кислот згортатися або обертатися у різних напрямках, а його відсутність (гідрогенізований аналог) призводить до їхнього спрямленого положення у бокових відгалудженнях полімерного ланцюга та забезпечує утворення кристалічних структур у полімерних матрицях [173]

Таблиця 6. 1.

**Фізико-механічні властивості латексних плівок на основі кополімерів  
ОМ та СМ з метилметакрилатом [173]**

	$T_c$ , °C	Модуль Юнга, E, МПа	Міцність на розрив, $\sigma$ , МПа	Відносний розтяг при розриві, $\epsilon_p$ , %	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 6.2.

**Фізико-механічні властивості латексних плівок на основі кополімерів  
ОМ та СМ з стиреном [173]**

	$T_c$ , °C	Модуль Юнга, E, МПа	Міцність на розрив, $\sigma$ , МПа	Відносний розтяг при розриві, $\epsilon_p$ , %	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

Відомо, що пластифікація приводить до зниження модуля пружності матеріалу, а також збільшення його еластичності та відносного розтягу при розриві [97]. Разом з тим, міцність плівок на розрив залежить від типу полімеру та добавок, що використовуються у їхньому складі. Модуль Юнга є показником жорсткості плівки, і чим вище модуль, тим жорсткішою є плівка. Відносний розтяг при розриві – це вимірювання гнучкості плівки і визначається як здатність плівки деформуватися перед розривом. В таблицях 6.1. та 6.2 наведені значення твердості, міцності на розрив, відносного розтягу при розриві  $\epsilon_r$  та модуля Юнга, як основних фізико-механічних властивостей для оцінки ефективності впливу внутрішньо-молекулярної пластифікації полімерів при кополімеризації мономерів на основі рослинних олій з вінільними комономерами. Механічні властивості латексних матеріалів характеризували динамічним механічним аналізом – методом ДМА[173]. Перехресне зшивання часто використовують для покращення властивостей полімерів та створення матеріалів для конкретних цілей і застосувань. У зв'язку з цим механічні властивості полімерних матеріалів, такі як твердість, відносний розтяг при розриві  $\epsilon_r$  і модуль Юнга, істотно залежать від густини поперечних зв'язків.

Як видно з даних табл 6.1. та 6.2., механічні властивості латексних плівок суттєво змінюються при включенні ланок «оливкового» та «соевого» мономерів у полімерний ланцюг кополімерів. Пластифікація кополімерів приводить до зниження величин модуля пружності (модуля Юнга), збільшення еластичності та відносного розтягу при розриві. Отримані дані вказують на те, що наявність ланок мономерів на основі рослинних олій у складі латексних кополімерів робить латексні плівки набагато м'якшими і підвищує в'язкість матеріалу. Іншими словами, наявність фрагментів мономерів на основі рослинних олій у кополімері перетворює жорсткий полімерний матеріал на плівкоутворюючий та гнучкий [15].

Загалом, для латексів на основі 2-N-акрилоїламіноетилOLEату було зареєстровано більш високий відносний розтяг при розриві, у порівнянні з

полімерними плівками, що містять 2-N-акрилоїламіноетиллінолеат, завдяки утворенню коротших поперечних зв'язків між вузлами у полімерній сітці [175].

Разом з тим, при однаковому вмісті мономерів на основі рослинних олій у кополімері високий модуль Юнга і міцність на розрив спостерігаються для латексних плівок кополімерів 2-N-акрилоїламіноетиллінолеату як з полістиреном, так і з поліметилметакрилатом. Це можна пояснити вищою щільністю зшивання (через більшу кількість ненасиченості) латексних плівок на основі «соевого» мономеру.

Тобто можна зробити висновок, що спостерігається явище внутрішньо-молекулярної пластифікації, оскільки відомо, що введення пластифікатора у полімер приводить до зниження міцності і збільшення відносного розтягу полімеру [97]. Інший фактор, який підтверджує наявність внутрішньо-молекулярного пластифікаційного ефекту є міцність на розрив, яка зменшується з підвищенням вмісту «оливкового» та «соевого» мономерів у латексних плівках [173].

Для більш повного розуміння впливу структури мономерів на основі рослинних олій на продуктивність матеріалу модельні покриття були підготовлені з латексів, синтезованих при кополімеризації метилметакрилату та 50 та 60 % мас. кожного з мономерів «оливкового» та «соевого». Для отриманих покриттів визначали гнучкість, твердість та адгезією до поверхні металу за методами американської системи стандартів (ASTM).

При решітчастому випробуванні на адгезію (ASTM 3359), адгезію покриттів до підкладки ідентифікували за допомогою шкали 0-5, де 0 означає «відсутність адгезії» та, відповідно, 5 - «високу адгезію».

З рисунку 6.1. (А) видно, що структура мономерів на основі рослинних олій (кількість ланок ненасичених мономерів у макромолекулі полімеру) впливає на адгезію латексного покриття до поверхні металу. Високе значення адгезії спостерігається для покриттів, сформованих з полімерних латексів на основі більш ненасиченого «соевого» мономеру [173].



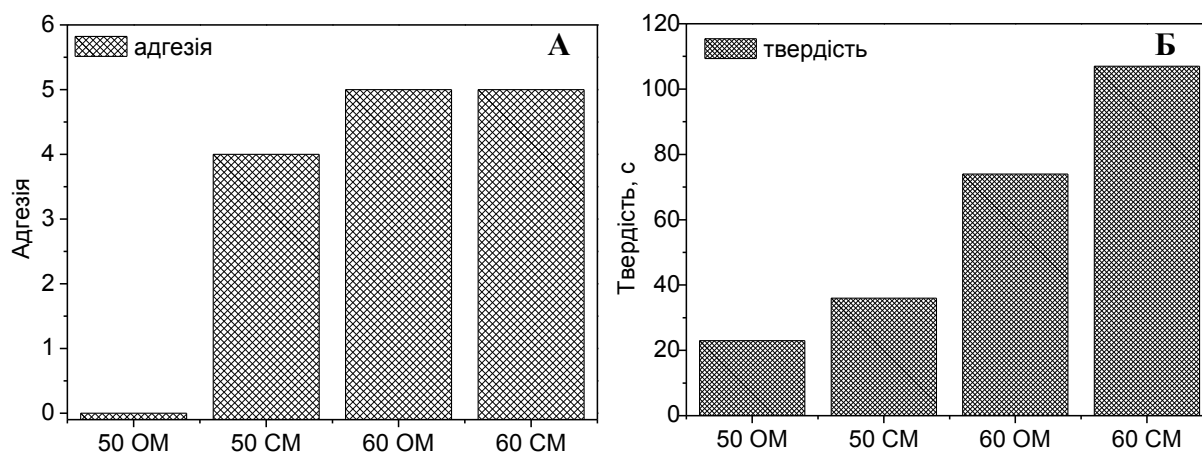


Рис. 6.1. Вплив структури ланок мономерів на основі рослинних олій у складі латексних полімерів на адгезію(А) та твердість (Б) латексних покритть.

Як видно з рисунка 6.1. (Б), твердість поперечно зшитих латексних плівок змінюється з ступенем ненасиченості мономерів на основі рослинних олій та щільністю зшивання. Більш високі значення твердості одержані для латексних покритть на основі латексних кополімерів метилметакрилату та більш ненасиченого 2-N-акрилоїламіноетиллінолеату [173].

Разом з тим, окрім покращення механічних властивостей латексних плівок, ланки мономерів на основі рослинних олій підвищують водостійкість плівок (покритть) виготовлених з латексів, через надання їм гідрофобності. Водні емульсії часто потребують модифікації щодо водонепроникності покритть на їхній основі. Молекули води виступають в ролі пластифікаторів у таких латексних плівках і погіршують їх механічні властивості. Це зумовлює необхідність введення гідрофобних добавок для зниження чутливості плівок до води [173].

Для визначення ступеня гідрофобності, що забезпечується наявністю фрагментів мономерів на основі рослинних олій у плівках латексу, вимірювали контактні кути змочування водою та дийодметаном, а також обчислювали поверхневу енергію для покритть, сформованих з латексів, синтезованих через кополімеризацію метилметакрилату з 40% мас. «оливкового» або «соєвого» мономерів.

Таблиця 6.3.

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

Зразок	Товщина плівки, мкм	Контактний кут (вода), $\theta$ , °	Контактний кут (CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> ), $\theta$ , °	Поверхнева енергія, Н/м		
				$\lambda_s^d$	$\lambda_s^h$	$\lambda_s$
40 ОМ	35 ± 7	80	46	32	5	37
40 СМ	31 ± 5	95	55	30	1	31

Покриття, виготовлені з латексів на основі «оливкового» та «соєвого» мономерів, мають більш гідрофобні властивості порівняно з латексним покриттям на основі гомополімеру метилметакрилату. Для таких покриттів, кут змочування води зростає з 68 ° (для поліметилметакрилату) до 95 ° (для 40% мас. «соєвого» мономеру в кополімері). При цьому спостерігаються відмінності у значеннях контактного кута змочування та поверхневій енергії для покриттів, виготовлених з латексів на основі ОМ у порівнянні з СМ. Покриття, що містять ланки «соєвого» мономеру у своєму складі (фрагменти з більшою кількістю ненасиченості) є більш гідрофобними порівняно з менш ненасиченим «оливковим» мономером [173].

\*\*\*

Було досліджено основні фізико-механічні властивості полімерних плівок на основі латексів стирену та метилметакрилату з «оливковим» та «соєвим» мономерами. Вміст мономерів на основі рослинних олій у реакційній суміші варіювали для кополімерів з метилметакрилатом від 10 до 40% мас., для кополімерів з стиреном від 25 до 60% мас. Було встановлено наявність пластифікаційного ефекту та надання гідрофобних властивостей полімерним матеріалам одержаних з використанням 2-N-акрилоїламіноетилолеату та 2-N-акрилоїламіноетиллінолеату.

Ступінь ненасиченості таких мономерів був використаний, як експериментальний параметр для контролю властивостей латексів. Було вивчено вплив зміни ненасиченості мономерів на щільність поперечного

зшивання латексних плівок та, відповідно, фізико-механічних властивостей покрить.

Встановлено, що зниження температури склування латексних кополімерів (з 105 до 57°C для кополімерів метилметакрилату з СМ та з 100 до 5°C для кополімерів СМ з стиреном) вказує на те, що присутність ланок таких мономерів у складі латексних полімерів впливає на термомеханічні властивості отриманих кополімерів, забезпечуючи виражений пластифікаційний ефект. Ланки мономерів на основі рослинних олій у макромолекулах кополімерів надають їм гнучкість, покращують умови формування плівок, підвищують міцність у порівнянні з звичайним твердим полістиролом та поліметилметакрилатом.

Крім того, показано, що фрагменти ОМ та СМ підвищують гідрофобність покрить латексних плівок і можуть розглядатися, як перспективні добавки для зменшення впливу води на властивості полімерних покрить.

Таким чином, включення гідрофобних ланок жирних кислот у макромолекули латексних полімерів підвищує водостійкість покрить на їхній основі і утворює полімерні сітки з регульованою щільністю. Разом з тим, поверхнева енергія кополімерів на основі «оливкового» та «соєвого» мономерів, забезпечує утворення латексних матеріалів з низькою поверхневою енергією та з водовідштовхувальними властивостями.

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі синтезовано новий вінільний мономер на основі тригліцеридів оливкової олії – 2-N-акрилоїламіноетилолеат, досліджено фізико-хімічні властивості мономерів на основі рослинних олій, їх гомо- та кополімеризацію, вивчено особливості емульсійної і мініемульсійної кополімеризації та фізико-механічних властивостей латексних полімерів та покриттів на їхній основі.

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 мономеру. Низька водорозчинність ( $0,92 \times 10^{-3}\%$ ) дозволяє віднести його 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 «соевого» мономерів, що пов'язано з більшою часткою реакції передачі ланцюга для «соевого» мономеру (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 «соевого» 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 їхніх молекул одного і того ж акрилоїламідного фрагменту, який визначає реакційну здатність цих мономерів у реакціях вільнорадикальної полімеризації.

4. Механізм кополімеризації стирену з 2-N-акрилоїламіноетилолеатом та 2-N-акрилоїламіноетиллінолеатом в умовах емульсійної полімеризації описується теорією Сміта-Еварта, порядки реакції за ініціатором становлять 0,39-0,46, а порядки реакції за емульгатором – 0,58-0,64. Частинки латексу утворюються у міцелах.

5. Емульсійна кополімеризація водорозчинних мономерів (метилметакрилатом, вінілацетатом) з мономерами на основі рослинних олій відбувається за змішаним механізмом нуклеації частинок (у міцелі та гомогенній). 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 кополімеризації 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 фрагментів мономеру на основі оливкової олії у латексних полімерах забезпечує наявність пластифікаційного ефекту, що підтверджується зниженням температури склування для латексних кополімерів. У разі збільшення вмісту ланок мономеру на основі рослинних олій у латексному полімері 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 та підвищує їхню водостійкість.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

- 1 Recent advances in vegetable oils based environment friendly coatings: A review / E. Sharmin, F. Zafar, D. Akram [et. al] // *Industrial Crops and Products*. – 2015. – Vol. 76. – P.215-229.
- 2 A Review of Vegetable Oil-Based Polymers: Synthesis and Applications / Kayode F. Adekunle // *Journal of Polymer Chemistry*. – 2015. – Vol.5. – P. 34-40.
3. Crosslinkable Emulsion Polymers by Autoxidation. I. Reactivity Ratios / F. B. Chen, G. Bufkin // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1985. – Vol. 30. – P.4571– 4582.
4. Sustainable polymer latexes based on linoleic acid for coatings applications / M. Moreno, J. I. Miranda, M. Goikoetxea, M. Barandiaran // *Progress in Organic Coatings*. – 2014. – Vol.77. – P. 1709–1714.
5. Robust Amidation Transformation of Plant Oils into Fatty Derivatives for Sustainable Monomers and Polymers / L. Yuan, Z. Wang, N. M. Trenor, C. Tang // *Macromolecules*. – 2015. – Vol. 48. – P. 1320–1328.
6. Synthesis and Free Radical Copolymerization of a Vinyl Monomer from Soybean Oil / I. Tarnavchyk, A. Popadyuk, N. Popadyuk, Voronov A. // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2015. 3. pp. 1618–1622.
- 7 Thinking Green: Sustainable Polymers from Renewable Resources / George Z. Papageorgiou // *Polymers*. – 2018. – Vol. 10. 952,
8. Feedstocks for the future – biorefinery production of chemicals from renewable carbon / J. J. Bozell // *Clean: Soil, Air, Water*. – 2008. – Vol. 36. – P. 641–647.
9. Polymers from renewable resources: A perspective for a special issue of polymer reviews / C. K. Williams, M. A. Hillmyer // *Polymer Reviews*. – 2008. – Vol. 48. – P. 1–10.
10. Industrial Products from Lipids and Proteins. In *Renewable Bioresources: Scope and Modification for Non-Food Applications* / C. V. Stevens, R. G. Verhe // John Wiley & Sons. – Ltd: Chichester. – 2004.

11. Polymers from triglyceride oils / F. S. Guner, Y. Yagci, A. T. Erciyes // Progress in Polymer Science. – 2006. – Vol. 31. – P.633–670.
12. Addition polymers from natural oils-A review / V. Sharma, P. P. Kundu // Progress in Polymer Science. – 2006. Vol. 31. – P.983–1008.
13. Bio-Based Polymers and Composites / R. P. Wool, X. S. Sun// Elsevier: Amsterdam. – 2005.
14. Fatty Acid and Lipid Chemistry / F. Gunstone // Blackie Academic & Professional: New York. – 1996. – P.252.
15. Особливості синтезу та кополімеризація вінільного мономеру на основі оливкової олії / В. Ф. Кір'янчук, З. І. Демчук, А. С. Воронов [та ін] // Біоресурси і природокористування. - 2018. – Том 10. – № 3-4. – С. 113-119.
16. Vegetable oil-based polymeric materials: Synthesis, properties, and applications / Y. Xia, R. C. Larock // Green Chemistry. – 2010. – Vol. 12. – P. 1893–1909.
17. Soybean- and Castor-oil-based thermosetting polymers: Mechanical properties / E. Can, R. P. Wool, S. Kusefoglu // Journal of Applied Polymer Science. – 2006. – Vol. 102. – P. 1497–1504.
18. Vegetable Oils in Paint and Coatings. In Industrial Uses of Vegetable Oils / M. R. Van De Mark, K. Sandefur, S. Z. Erhan // AOCS Press: Illinois. – 2005. – P. 149–168.
19. Химия жиров / Б. Н. Тютюнников, З. И. Бухштаб, Ф. Ф. Гладкий // М.: Колос. – 1992. – С. 448.
20. The Chemistry of Organic Film Formers / D. H. Solomon // Wiley: New York. – 1971.
21. Photolytic and Free Radical Polymerization of Epoxidized Plant Oil Triglycerides / H. Esen, S.H. Kusefoglu, R. Wool // Polymer Preprints ACS, Division of polymer Chemistry. – 2004. – Vol. 45. – P. 577-578.
22. "Fats and Fatty Oils". Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry / Alfred Thomas // Weinheim: Wiley-VCH. – 2002.

- 23 Plant oils: The perfect renewable resource for polymer science?! / Lucas Montero de Espinosa, Michael A.R. Meier // *European Polymer Journal*. – 2011. – Vol. 47(5). – P. 837-852.
- 24 Пищевая химия: Учебник для студентов вузов, обучающихся по направлениям: 552400 'Технология продуктов питания'/ А.П. Нечаев, С. Е. Траубенберг, А.А. Кочеткова, А. П. Нечаев // СПб.: ГИОРД. – 2003. – С.640.
- 25 Development of Vegetable-Oil-Based Polymers / M. R. Islam, M. D. H. Beg, S. S. Jamari // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2014. – Vol.131(18). – P. 40787-40800.
- 26 Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review / M.E. Borges, L. DHAZ // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2012. – Vol. 16 (5). – P. 2839-2849
- 27 Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources / M. N. Belgacem, A. Gandini // Elsevier: Amsterdam. – 2008.
- 28 Green Nanocomposites from Renewable Plant Oils and Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes / T. Tsujimoto, H. Uyama, S. Kobayashi [et.al] // *Metals*. – 2015. – Vol. 5. – P. 1136-1147.
- 29 Novel plant oil-based thermosets and polymer composites / Kunwei Liu // *Graduate Theses and Dissertations*. – 2014.
- 30 Tung oil: an autonomous repairing agent for self-healing epoxy coatings / M. Samadzadeh, S. H. Boura, M. Peikari [et.al] // *Progress in Organic Coatings*. – 2011. – Vol.7(4). – P. 383-387.
- 31 Eco-paints from bio-based fatty acid derivative latexes / M. Moreno, Ch. Lampard, N. Williams [et.al] // *Progress in Organic Coatings*. – 2015. – Vol. 81. – P.101-106



- 32 Synthesis and characterization of novel citric acid-based polyester elastomers / I. Djordjevic, N. Roy, C. Naba [et.al] // *Polymer*. – 2009. – Vol. 50 (7) – P. 1682-1691.
33. Soy-based Polymeric Surfactants for Personal Care Applications. A Review / A. Popadyuk, S. Samanta, A. Voronov [et.al] // *H&PC Today - Household and Personal Care Today*. – 2015. – V. 10. – No.4. – P. 36–40.
- 34 Safety Assessment of Plant-Derived Fatty Acid Oils / C. L. Burnett, M. M. Fiume, W. F. Bergfeld [et.al] // *International Journal of Toxicology*. – 2017. – Vol. 36 (Supplement 3) – P. 51S-129S
- 35 Hydrolysis of vegetable oils and fats to fatty acids over solid acid catalysts / J. Satyarthi, D. Srinivas, P Ratnasamy // *Applied Catalysis A: General*. – 2011. – Vol. 391(1–2). – P. 427-435.
- 36 Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst / H. J. Kim, B. S. Kang, M. J. Kim, [et.al] // *Catalysis Today*. – 2004. – Vol. 93-95. – P. 315-320.
- 37 Synthesis and characterization of a soybean oil-based macromonomer / D. Delatte, E. Kaya, L. G. Kolibal [et.al] / *Journal of Applied Polymer Science*. – 2014. – Vol. 131(10). – P. 40249.
- 38 Enzymatic production of zero-trans plastic fat rich in  $\alpha$ -linolenic acid and medium-chain fatty acids from highly hydrogenated soybean oil, Cinnamomum camphora seed oil, and perilla oil by lipozyme TL IM / M.-L. Zhao, L. Tang, X.-M. Zhu [et.al] // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2013. – Vol. 61. – P. 1189–1195.
- 39 A Chemical Route to High Molecular Weight Vegetable Oil-Based Polyhydroxyalkanoate / Z. S. Petrovic, J. Milic, Y. Xu [et.al] // *Macromolecules*. – 2010. – Vol. 43. – P. 4120–4125.
- 40 Sustainable route to methyl-9-hydroxononanoate (polymer precursor) by oxidative cleavage of fatty acid methyl ester from rapeseed oil / K. Louis, L. Vivier, J.-M. Clacens [et.al] // *Green Chemistry*. – 2014. – Vol. 16. – P. 96–101.

- 41 Novel thermosets prepared by cationic copolymerization of various vegetable oils - synthesis and their structure - property relationships / D. D. Andjelkovic, M.Valverde, Ph.Henna // *Polymer*. – 2005. – Vol. 46. – P. 9674–9685.
- 42 Thermosetting polymers from cationic polymerization of tung oil: Synthesis and characterization / F. Li, R. C. Larock // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2000. – Vol. 78. – P. 1044–1056.
- 43 Green Chemistry: Sunlight-Induced Cationic Polymerization of Renewable Epoxy Monomers Under Air / M.-A. Tehfe, J. Lalevée, D. Gigmes [et.al] // *Macromolecules*. – 2010. – Vol. 43. – P. 1364–1370.
- 44 Triazolinediones enable ultrafast and reversible click chemistry for the design of dynamic polymer systems / S. Billiet, K. De Bruycker, F. Driessen [et.al] // *Nature Chemistry*. – 2014. – Vol. 6. – P. 815– 821.
- 45 Polyurethane networks from polyols obtained by hydroformylation of soybean oil / Z. S. Petrovic, A. Guo, I. Javni [et.al] // *Polymer International*. – 2008. – Vol. 57. – P. 275–281.
- 46 Synthesis of Biobased Polyols by Thiol–Ene Coupling from Vegetable Oils / M. Desroches, S. Caillol, V. Lapinte [et.al] // *Macromolecules*. – 2011. – Vol. 44. – P. 2489–2500.
- 47 Refining of Plant Oils to Chemicals by Olefin Metathesis / S. Chikkali, S. Mecking // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2012. – Vol. 51. – P. 5802–5808.
- 48 Synthesis of star- and block-copolymers using ADMET: head-to-tail selectivity during step-growth polymerization / L. M. de Espinosa, M. A. R. Meier // *Chemical Communications*. – 2011. – Vol. 47 (6). – P. 1908-1910.
- 49 A short review on novel biocomposites based on plant oil precursors / Mirna A.Mosiewicki, Mirta I. Aranguren // *European Polymer Journal*. – 2013. – Vol. 49. – P. 1243–1256.

- 50 Chemical reactions of fatty acids with special reference to the carboxyl group / Frank D. Gunstone // *European Journal of Lipid Science and Technology*. – 2001. – Vol. 103 (5). – P. 307-314
- 51 Studies on the properties of polyester and polyester blends of selected vegetable oils / I.O. Igwe, O. Ogbobe // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2000. – Vol. 75. – P. 1441–6.
- 52 Polyurethane films for wound dressing applications / M.U. Ozkaynak, C. Atalay-Oral, F. S. Guner [et.al] // *Macromolecular Symposia*. – 2005. – Vol. 228. – P. 77–84.
- 53 Synthesis and characterization of castor oil based polyurethane-polyacrylonitrileinterpenetrating polymer networks / M. P. Siddaramaiah, R. Somashekar // *Bulletin of Materials Science*. – 2000. – Vol. 23 (5). – P. 413-8.
- 54 New aspects on the modification of triglyceride oils / F. S. Guner, A. T. Erciyes, O. S. Kabasakal [et.al] // *Recent Research Developments in Oil Chemistry*. – 1998. – Vol. 2. – P. 31–51.
55. Drier influence on the curing of linseed oil / J. Mallegol, J. Lemaire, J. L. Gardette // *Progress in Organic Coatings*. – 2000. – Vol. 39. – P. 107–113.
56. Oxidation of Linseed Oil / P. S. Hess, G. A. O'Hare // *Industrial & Engineering Chemistry*. – 1950. – Vol. 42 (7). – P. 1424–1431.
57. Method for determining oxidation of vegetable oils by near-infrared spectroscopy / G. Yıldız, R. L. Wehling, S. L. Cuppet // *Journal of the American Oil Chemists' Society*. – 2001. – Vol. 78 (5). – P. 495–502.
58. Thin-film test to investigate liquid oxypolymerization of nonvolatile analytes: Assessment of vegetable oils and biodegradable lubricants / S. Asadauskas, S. Z. Erhan // *Journal of the American Oil Chemists' Society*. – 2001. – Vol. 78 (10). – P. 1029–1035.
- 59 Bailey's industrial oil and fat products, 6th Edition / A.E. Bailey // New York: Wiley. – 2005. – P. 3616.

60. Styrenation of triglyceride oils by macromonomer technique / F. S. Erkal, A. T. Erciyes, Y. Yagci // *Journal of Coatings Technology*. – 1993. – Vol. 65. – P. 37–43.
61. Styrenation of oils based on secondary esters of castor oil / O. S. Kabasakal, F. S. Guner, A. T. Erciyes [et.al] // *Journal of Coatings Technology*. – 1995. – Vol. 67. – P. 47–51.
- 62 Progress and challenges in biomaterials used for bone tissue engineering: bioactive glasses and elastomeric composites / Q. Chen, C. Zhu, G.A. Thouas // *Progress in Biomaterials*. – 2012. – Vol. 1 (1). – P. 1-22.
- 63 Polyesters from renewable resources: Preparation and characterization / I. Bakare, C. Pavithran, F. Okieimen [et.al] // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2006. – Vol. 100 (5). – P. 3748-3755.
- 64 Dynamic mechanical and thermal behavior of epoxy resins based on soybean oil / A. E. Gerbase, C. L. Petzhold, A.-P. O. Costa // *Journal of the American Oil Chemists' Society*. – 2002. – Vol. 79 (8). – P. 797-802.
- 65 Polymers from renewable resources: polyester resins and blends based upon anhydride-cured epoxidized soybean oil / J. Rösch, R. Mülhaupt // *Polymer Bulletin*. – 1993. – Vol. 31 (6). – P. 679-685.
- 66 Polymer networks derived from curing of epoxidised linseed oil: influence of different catalysts and anhydride hardeners / N. Boquillon, C. Fringant // *Polymer*. – 2000. – Vol. 41 (24). – P. 8603-8613.
- 67 Vegetable oil-based polymers as future polymeric biomaterials / S. Miao, P. Wang, Z. Su, S. Zhang // *Acta Biomaterialia*. – 2013. – Vol. 10 (4). – P. 1692-704.
- 68 Polyamides. Resins for Surface Coatings / P. K. T. Oldring, N. Turk // Wiley: New York. – 2000. – Vol. 3. – P. 131–197.
- 69 Natural oil-based polymers: Opportunities and challenges / P. L. Nayak // *Journal of Macromolecular Science - Reviews in Macromolecular Chemistry & Physics*. – 2000. – Vol. 40 (1) – P.1-21.

- 70 The Polymerization of Vinyl and Allyl Esters of Fatty Acids / S. A. Harrison, D. H. Wheeler // *Journal of the American Chemical Society*. – 1951. – Vol. 73. – P. 839–842.
- 71 Crosslinkable emulsion polymers by autoxidation. II / F. B. Chen, , G. Bufkin // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1985. – Vol. 30. – P. 4551–4570.
- 72 Enhanced biodegradability and lubricity of mineral lubricating oil by fatty acidic diethanolamide borates / B. Chen, N. Zhang, J. Wu [et.al] // *Green Chemistry*. – 2013. – Vol. 15. – P. 738–743.
- 73 Amidation of triglycerides by amino alcohols and their impact on plant oil-derived polymers / L. Yuan, Z. Wang, N. M. Ternor [et.al] // *Polymer Chemistry*. – 2016. – Vol. 7. – P. 2790–2798.
- 74 Bio-based polymeric materials from vegetable oils / R. Chen // *Graduate Theses and Dissertations*. – 2014.
- 75 Functionalization of cardanol: towards biobased polymers and additives / C. Voirin, S. Caillol, N. V. Sadavarte [et.al] // *Polymer Chemistry*. – 2014. – Vol. 5. – P. 3142– 3162.
- 76 A chemical platform approach on cardanol oil: from the synthesis of building blocks to polymer synthesis / F. Jaillet, E. Darroman, B. Boutevin, S. Caillol // *OCL - Oilseeds and fats crops and lipids*. – 2016. – Vol. 23. – P. 511-518.
- 77 Introduction to fats and oils technology / Richard D. O'Brien, Walter E. Farr, Peter J. Wan // *Amer Oil Chemists Society*. – 2000. – P. 618
- 78 Техника и технологии производства и переработки растительных масел / С. А. Нагорнов, Д. С. Дворецкий, С. В. Романцова, В. П. Таров // Тамбов: Изд-во ГОУ ВПО ТГТУ. – 2010. – С. 96.
- 79 The Lipid Handbook. 2nd edition / F.D. Gunstone, J.L. Harwood, F.B. Padley // London: Chapman & Hall. – 1994. – P.1273.
- 80 Biodiesel fuels from vegetable oils: transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol / J.M. Encinar, J.F. González, J.J. Rodríguez, A. Tejedor // *Energy Fuels*. – 2002. – Vol.16. – P. 443-450.

- 81 Biodiesel from used frying oil. Variables affecting the yields and characteristics of the biodiesel / J.M. Encinar, J.F. González, A. Rodríguez-Reinares // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2005. – Vol. 44. – P. 5491-5499.
- 82 Transesterification of Vegetable Oils with Ethanol and Characterization of the Key Fuel Properties of Ethyl Esters / G. Anastopoulos, Y. Zannikou, S. Stournas, S. Kalligeros // *Energies*. – 2009. – Vol. 2 – P. 362-376.
83. Kinetics and mechanism of emulsion polymerization / J. Ugelstad, F. K. Hansen // *Rubber Chemistry and Technology*. – 1976. – Vol. 49 (3). – P. 536–609.
- 84 Measurement of the solubilities of vinylic monomers in water / X.S. Chai, F.J. Schork, A. DeCinque, K. Wilson // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2005. – Vol. 44. – P. 5256-5258.
- 85 Hydrophobic coatings from emulsion polymers / D.R. Bassett // *Journal of Coatings Technology*. – 2001. – Vol. 73. – P. 43-55.
- 86 Miniemulsion Polymerization / F.J.Schork, Y. Luo, W. Smulders [et.al] // *Advances in Polymer Science*. – 2005. – Vol. 175. – P. 129-255.
87. Water-borne coatings for decorative and protective coatings: a comparative survey / A. Hofland // *Surface Coatings International*. – 1994. – Vol. 77(7). – P. 270–276.
88. Alkyd emulsions-properties and application. Results from comparative investigations of penetration and aging of alkyds, alkyd emulsions and acrylic disperions / G. Rodstrud, J. F. Sutcliffe // *Surface Coatings International*. – 1994. – Vol. 1. – P. 7–16.
89. Utilisation of maleinized rubber seed oil and its alkyd resin as binders in water-borne coatings / A. I. Aigbodion, F. E. Okieimen, E. O. Obazee [et.al] // *Progress in Organic Coatings*. – 2003. – Vol. 46. – P. 28–31.
90. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics / C. S. Chern // *Progress in Polymer Science*. – 2006. – Vol. 31. – P. 443–486.

91. Incorporation of drying oils into emulsion polymers for use in low-VOC architectural coatings / G. Booth, D. E. Delatte, S. F. Thames // *Industrial Crops and Products*. – 2007. – Vol. 25. – P. 257–265.
- 92 Mass transfer in miniemulsion polymerisation / T.G.T. Jansen, P.A. Lovell, J. Meuldijk, A.M. van Herk // *Macromolecular Symposia*. – 2013. – Vol. 333. – P. 24-34.
- 93 Emulsion and miniemulsion polymerization of isobornyl acrylate / A.J. Back, F.J. Schork // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2007. – Vol. 103. – P. 819-833.
- 94 The features of emulsion copolymerization for plant oil-based vinyl monomers and styrene / K. Kingsley, O. Shevchuk, A. Voronov [et.al] // *Industrial Crops and Products*. – 2017. – Vol. 109. – P. 274-280.
- 95 Synthesis and Application of Natural Polymeric Plasticizer Obtained Through Polyesterification of Rice Fatty Acid / M. G. A. Vieira, M. A. Silva, A. C. G. Maçumoto // *Materials Research*. – 2014. – Vol. 17 (2). – P. 386-391.
- 96 Solubility of plasticizers, polymers and environmental pollution / E. Białecka-Florjańczyk, Z. Florjańczyk // *Biology*. New York: Elsevier. – 2007. – P. 397–407.
- 97 Фізико-хімія полімерів / І. Г. Тхір, Т. В. Гуменецький // Львів: Видавництво Львівської політехніки. – 2005. – С. 240.
- 98 Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review / M.G.A. Vieira., M.A.da Silva, L.O. dos Santos, M.M. Beppu // *European Polymer Journal*. – 2011. – Vol. 47. – P. 254-263.
- 99 Fundamental principles of polymeric materials / S. L. Rosen // New York: John Wiley & Sons, Inc . – 1993. – P. 82-101.
- 100 Mechanical properties and biodegradation characteristics of PHB-based films / L. Savenkova, Z. Gercberga, V. Nikolaeva [et.al] // *Process Biochemistry*. – 2000. – Vol. 35(6). – P. 573-579.

- 101 The effect of the curing time and temperature on final properties of flexible PVC with an epoxidized fatty acid ester as natural-based plasticizer / O. Fenollar, L. Sánchez-Nacher, D. García-Sanoguera [et.al] // *Journal of Materials Science*. – 2009. – Vol. 44 (14). – P. 3702–11.
- 102 Effect of zinc stearate and/or epoxidized soybean oil on gelation and thermal stability of PVC-DOP plastigels / H. Baltacioglu, D. Balköse // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1999. – Vol. 74 (10). – P. 2488–98.
- 103 Effect of biodegradable plasticizers on thermal and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate) / J. S. Choi, W. H. Park // *Polymer Testing*. – 2004. – Vol. 23 (4). – P. 455–460.
- 104 Effect of incorporation of peanut and sesame oils and their epoxides on the structure of Poly Vinyl Chloride / L. Karunanayake and P.N.J. Fernando // *Journal of the National Science Foundation of Sri Lanka*. – 2006. – Vol. 34(2). – P.97–102.
- 105 Epoxidised esters of palm olein as plasticisers for poly (vinyl chloride) / L. H. Gan, K. S. Ooi, S. H. Goh [et.al] // *European Polymer Journal*. – 1995. – Vol. 31. – P. 719–724
- 106 Interaction between vegetable oil based plasticizer molecules and polyvinyl chloride, and their plasticization effect / A. Haryono, E. Triwulandari, P. Jiang // *AIP Conference Proceedings*. – 2017. – Vol. 1803 (1).
- 107 Tensile properties and water vapor permeability of sodium caseinate films containing oleic acid–bees wax mixtures / M. José Fabra, P. Talens, A. Chiralt // *Journal of Food Engineering*. – 2008. – Vol. 85 (3). – P. 393-400.
- 108 What Do We Need for a Superhydrophobic Surface? A Review on the Recent Progress in the Preparation of Superhydrophobic Surfaces // X.-M. Li, D. Reinhoudt, M. Crego-Calama // *Chemical Society Reviews*. – 2007. – Vol. 36. – P. 1350–1368.



- 109 Development of Paint Coatings with Superhydrophobic Properties / F. I. Il'darkhanova, G. A. Mironova, K. G. Bogoslovsky [et. al] // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2012. – Vol. 48. – P. 796 – 802.
- 110 Patent WO2006044401A1, C08F 218/10 - Emulsion polymerization of hydrophobic monomers / K. S. Avramidis, D. R. Bassett – № 2006/044401 A1; filing date 12.10.2005; publication date 27.04.2006.
- 111 Polymeric dispersions: Principles and applications / J.M. Asua // Springer Netherlands. – 1997. – P. 565.
- 112 Emulsion Polymerization Of Superhydrophobic Monomers / Freddy Boscán // Graduate Theses and Dissertations. – 2017.
- 113 Highly hydrophobic coatings from waterborne latexes / A.B. López, J.C. de la Cal, J.M. Asua // Langmuir. – 2016. – Vol. 32. – P. 7459-7466.
- 114 Correlation of silicone incorporation into hybrid acrylic coatings with the resulting hydrophobic and thermal properties / R. Rodríguez, C. de las Heras Alarcón, P. Ekanayake [et.al] // Macromolecules. – 2008. – Vol. 41. – P. 8537-8546.
- 115 Effect of surfactant systems on the water sensitivity of latex films / L.N. Butler, C.M. Fellows, R.G. Gilbert // Journal of Applied Polymer Science. – 2004. – Vol. 92. – P. 1813-1823.
- 116 Explanations for water whitening in secondary dispersion and emulsion polymer films / Y. Liu, A.M. Gajewicz, V. Rodin // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 2016. – Vol. 54. – P. 1658-1674.
- 117 Water whitening of polymer films: Mechanistic studies and comparisons between water and solvent borne films / B. Jiang, J.G. Tsavalas, D.C. Sundberg // Progress in Organic Coatings. – 2017. – Vol. 105. – P. 56-66.
- 118 Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: a critical review / J.-M. Raquez, M. Dele'glise, M.-F. Lacrampe [et.al] // Progress in Polymer Science. – 2010. – Vol. 35 (4). – P. 487509.

- 119 Experimental study on waterproofing MDF with castor oil-based vegetal polyurethane / E.P. Calegari, J.S. Porto, D.M. Nejeliski [et.al] // Revista Matéria. – 2017. – V.22 (3).
- 120 Синтез акрилоїламіноетилолівату з тригліцеридів оливкової олії та його вільнорадикальна гомо – та кополімеризація / В. Ф. Кір'янчук, З. І. Демчук, А. М. Когут [та ін.] // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Збірник наукових праць. Серія “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2018. – № 886. – С. 196 – 204.
- 121 Particle nucleation loci in emulsion polymerization of methyl methacrylate / C.-S. Chern, C.-H. Lin // Polymer. – 2000.– Vol. 41. – P. 4473–4481
- 122 Plasticizing and Hydrophobizing Effect of Plant Oil-Based Acrylic Monomers in Latex Copolymers with Styrene and Methyl Methacrylate / Z. Demchuk, V. Kirianchuk, S. Voronov [et.al] // International Journal of Theoretical and Applied Nanotechnology (IJTAN) – 2018. – Vol. 6. – P. 29 – 33.
- 123 Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / А.М. Торопцева, К.В. Белгородская, В.М. Бондаренко // Ленинград: Химия. – 1972. – С. 416
- 124 Кінетика та механізм реакцій вільнорадикальної полімеризації акрилових мономерів на основі тригліцеридів рослинних олій / В.Ф. Кір'янчук, З.І. Демчук, А.С. Воронов [та ін.] // Доповіді Національної академії наук України.– 2018. – № 3. – С. 95-103
- 125 Экспериментальные методы в химии полимеров, часть 1 / Рабек Я. // М.: Мир. – 1983. – С. 384
- 126 Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Г. Басслер, Т. Моррил // М.: Мир. – 1977. – С. 592
- 127 Применение УФ-, ИК-, ЯМР- спектроскопии в органической химии / Л. А. Казицина, Н. Б. Куплетская // Москва: Высшая школа. – 1971. – С. 264.

- 128 Handbook of Organic Compounds. Ni, IR, Raman, and UV-Vis Spectra Featuring Polymers and Surfactants / J. Workman // San Diego: Buckram Publisher. Academic Press. – 2001. – P. 428.
- 129 ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы / Б.Н. Тарасевич // М.: МГУ им. М.В. Ломоносова. – 2012.
- 130 Химия и физика полимеров / И.И. Тугов, Г.И. Кострыкина // Учебное пособие для вузов. - М.: Химия. – 1989. – С. 432.
- 131 Латексы / Л.Н. Еркова, О.С. Чечик // Л.: Химия. – 1983. – С. 224.
- 132 A simple methodology for the determination of fatty acid composition in edible oils through  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy / A. Barison, C. Silva, F. Campos [et.al] // Magnetic Resonance in Chemistry. – 2010. – Vol. 48. – No. 8. – P. 571-659.
- 133 Olive Oil Chemistry and Technology, 2nd Edition / D. Boskou // New York. AOCS Publishing. – 2006. – P. 288.
- 134 Synthesis of monomer, based on the triglycerides of olive oil / V.F. Kirianchuk, A.S. Voronov, S.A. Voronov // IX International Conference In Chemistry KYIV-TOULOUSE (ICKT-9), Kyiv, 4-9 June 2017.
- 135 Free Radical Polymerization Behavior of the Vinyl Monomers from Plant Oil Triglycerides / Z. Demchuk, O. Shevchuk, I. Tarnavchyk [et. al] // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2016. – Vol. 4. – P. 6974 - 6980.
- 136 Principles of Polymerization, 4th ed. / G. Odian // Wiley: New York. – 2004.
- 137 Free radical homopolymerization of monomer from olive oil triglycerides. / V. Kirianchuk, Z. Demchuk, O. Shevchuk [et.al] // Abstracts of ACS Great Lakes Regional Meeting, Fargo, ND, USA, June 27 – 30, 2017p.
- 138 Chemical Kinetics / Keith James Laidler // New York: Harper & Row. – 1987. – P. 531.
- 139 Физика и химия макромолекул / С.Е. Бреслер, Б.Л. Ерусалимский // М.; Л.: Наука. – 1965. – С. 509.
- 140 Chemical Kinetics: Homogeneous Reactions, 2nd ed. / N.M. Emanuel, D.G. Knorre // New York: Wiley. – 1974. – P. 460 .

- 141 Polymer Handbook, 3rd edition / J. Brandrup, E. H. Immergut // Wiley-Interscience: New York. – 1989.
- 142 Chain Transfer to Monomer in the Free-Radical Polymerizations of Methyl Methacrylate, Styrene, and  $\alpha$ -Methylstyrene / D. Kukulj, T. P. Davis, R. G. Gilbert // *Macromolecules*. – 1998. – Vol. 31. – P. 994– 999.
- 143 Introduction to Polymer Science and Chemistry. A Problem Solving Approach / M. Chanda // Taylor & Francis, CRC Press: Boca Raton. – 2006.
- 144 Theory of Free Radical Polymerization / Kh. S. Bagdasar'yan // Humphrey LTD: London. – 1968.
- 145 Speciality Monomers and Polymers: Synthesis, Properties, and Applications, 1st ed. / K. O. Havelka, C. L. McCormick // ACS Symposium Series (Book 755); American Chemical Society. – 2000.
- 146 Copolymerization / T. Alfrey // Interscience Publisher. – 1964.
- 147 Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы / Н.А. Платэ, В.П. Шибяев // М.: Химия. – 1980. – С. 304.
- 148 Free-radical copolymerization behavior of plant-oilbased vinyl monomers and their feasibility in latex synthesis / Z. Demchuk, O. Shevchuk, I. Tarnavchuk [et.al] // *ACS Omega*. – 2016. – Vol. 1 (6). – P. 1374–1382.
- 149 Синтез акрилоїламіноетилоливату з тригліцеридів оливкової олії та його вільнорадикальної гомо – та кополімеризації / В. Кір'янчук, З. Демчук, І. Тарнавчик [та ін.] // IX Міжнародна науково-технічна конференція “Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості” (APGIP-9) травень 2018. – С. 356.
- 150 Introduction to Polymer Chemistry, 2nd ed. / C. E. Carraher // Taylor & Francis: Boca Raton. – 2010.
- 151 Free Radical Copolymerization Behavior of Plant Oil-Based Vinyl Monomers and Their Feasibility in Latex Synthesis / Demchuk Z., Shevchuk O., Tarnavchuk I. [et.al] // *ACS Omega*. – 2016. – 1. – P. 1374–1382

- 152 Kinetics of Emulsion Polymerization / W.V. Smith, R.H. Ewart // Journal of Chemical Physics. – 1948. – Vol. 16. – P. 592–599.
- 153 A general theory of the reaction loci in emulsion polymerization / W.D. Harkins // The Journal of Chemical Physics. – 1945. – Vol. 13. – P. 381–382.
- 154 A general theory of the reaction loci in emulsion polymerization. II. / W.D. Harkins // The Journal of Chemical Physics. – 1946. – Vol. 14. – P. 347-348.
- 155 A general theory of the mechanism of emulsion polymerization / W.D. Harkins // Journal of the American Chemical Society. – 1947. – Vol. 69. – P. 1428–1444.
- 156 Emulsion polymerization mechanisms and kinetics / C.S. Chern // Progress in Polymer Science. – 2006. – Vol. 31. – P. 443–486.
- 157 Using a water-insoluble dye to probe the particle nucleation loci in styrene emulsion polymerization / C.-S. Chern, C.-H. Lin // Polymer. – 1998. – Vol. 40. – P. 139–147.
- 158 Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms / Stuart Thickett, Robert G. Gilbert // Polymer. – 2007. – Vol. 48(24). – P. 6965-6991.
- 159 Кинетика и механизм процессов образования полимерных эмульсий на основе (мет)акрилатов / М. Д. Гольдфейн, Н. В. Кожевников, А. В. Трубников // Высокомолекулярные соединения. - 1991. – 33. - № 10. – С. 2035-2049.
- 160 The homogeneous nucleation of polymer colloids / R.M. Fitch // British Polymer Journal. – 1973. – Vol. 5. – P. 467.
- 161 Эмульсионная полимеризация неполярных мономеров (развитие представлений о кинетике и топохимии) / В.Н. Павлюченко, С.С. Иванчев // Успехи химии. – 1981. – 50. – № 4. – С. 715-745.
- 162 Радикальная полимеризация / С.С. Иванчев // Л.: Химия. – 1985. – С. 280.
- 163 Banerjee M., Konar R.S. Mechanism of the emulsion polymerization of p methyl acrylate. 2. Kinetics and growth of the polymers // Polymer. – 1986. – Vol.27. – No.1. – P. 147-157.

- 164 Emulsion Polymerization Mechanism / Abdelaziz Nasr Moawed Bakr El-hoshoudy // Recent Research in Polymerization Intech. – 2018.
- 165 Emulsion copolymerization of plant oil-based monomers with styrene: Kinetics and mechanism / K. Kingsley, O. Shevchuk, Z. Demchuk [et.al] // 254th ACS National Meeting – Washington – August, 2017.
- 166 Surface activity of plant oil-based monomers in emulsion copolymerization / K. Kingsley, V. Kirianchuk, O. Shevchuk, A. Voronov // 2018 AOCS Annual Meeting & Expo – USA, Minneapolis, 2018.
- 167 Acrylic coatings exhibiting improved hardness, solvent resistance and glossiness by using silica nano-composites / A. Dashtizadeh, M. Abdouss, H. Mahdavi // Applied Surface Science – 2011. – Vol. 257(6). – P. 2118-2125.
- 168 Синтетический каучук / И.В. Гармонов // Л.: Химия. – 1976. – С. 752.
- 169 Полимерные дисперсии / Елисеева В.И. // М.: Химия. – 1980. – С. 296.
- 170 (Mini)emulsion Copolymerization of Plant Oil-Based Monomers with Methyl Methacrylate / V. Kirianchuk, Z. Demchuk, K. Kingsley [et.al] // Abstracts 3rd International Symposium “MATERIALS FROM RENEWABLES 2018” Fargo, ND, USA. – July, 2018.
- 171 Vinyl Acetate Emulsion Polymerization and Copolymerization with Acrylic Monomers / Yildirim H. Erbil // Boca Raton: CRC Press. – 2008.
- 172 Vinyl acetate emulsion polymerization / J. T. O'Donnell, R. B. Mesrobian, A. E. Woodward // Journal of Polymer Science. – 1958. – Vol. 28 (116). – P. 171–177.
- 173 Plasticizing and Hydrophobizing Effect of Plant Oil-Based Acrylic Monomers in Latex Copolymers with Styrene and Methyl Methacrylate / Z. Demchuk, V. Kirianchuk, K. Kingsley [et.al] // International Journal of Theoretical and Applied Nanotechnology (IJTAN) – 2018. - № 6. – P. 29 – 33.
- 174 Plasticizing Behavior of Plant Oil-Based Acrylic Monomers and the Effect of Their Unsaturation on Latex Properties / Z. Demchuk, V. Kirianchuk, O. Shevchuk [et.al] // Abstracts NDSU-KU Joint Symposium on Biotechnology,

Nanomaterials and Polymers, Kagoshima, Japan, October 31st-November 2nd, 2018.

175 Effect of Plant Oil-based Monomer Structure on Latex Copolymers with Styrene and Methyl Methacrylate / V. Kirianchuk, Z. Demchuk, A. Kohut [et.al] // Abstracts of “EastWest Chemistry Conference” Lviv, Ukraine, October 10-12, 2018.

## ДОДАТОК

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

*Статті у наукових фахових виданнях України:*

1. **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

*(Збірник входить до затвердженого МОН Переліку фахових наукових видань України з хімічних наук Особистий внесок здобувача: виконання частини експериментальної роботи, обговорення результатів, написання статті).*

2. **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.

*(Збірник входить до затвердженого МОН Переліку фахових наукових видань України з хімічних наук. Особистий внесок здобувача: виконання частини експериментальної роботи, обговорення результатів, написання статті.)*

3. **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.

*(Збірник входить до затвердженого МОН Переліку фахових наукових видань України з хімічних наук. Особистий внесок здобувача: виконання частини експериментальної роботи, обговорення результатів, написання статті.)*



**Статті у фахових наукових періодичних виданнях інших держав:**

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.

*(Наукове видання, що включене до наукометричних баз Scopus і Web of Science. 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.

*(Наукове видання, що включене до наукометричної бази Web of Science. Особистий внесок здобувача: виконання частини експериментальної роботи, обговорення результатів, написання статті.)*

3. **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. (ISSN: 1929-1248).

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

**Публікації у збірниках матеріалів та тез міжнародних і вітчизняних наукових конференцій:**

1. **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.

2. **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
3. **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.
4. 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.
5. 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.
6. Z. Demchuk, I. Tarnavchyk, **V. Kirianchuk**, A. Voronov. Synthesis of plant oil-based latexes for coating applications // ND EPSCoR STATE CONFERENCE – USA, Fargo, 2017.
7. **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.
8. **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.

9. **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.
10. 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.
11. **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.
12. 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.
13. 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.
14. Zoriana Demchuk, Ihor Tarnavchyk, 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.
15. **В. Кір'янчук**, З. Демчук, І. Тарнавчик, К. Кінгслі, А. Когут, О. Шевчук, А. Воронов, С. Воронов Синтез акрилоїламіноетилолівату 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.
16. Z. Demchuk, K. Kingsley, I. Tarnavchyk, **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.

17. 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.
18. Zoriana Demchuk, **Vasylyna Kirianchuk**, Ihor Tarnavchyk, 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.
19. 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.
20. **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.
21. 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.
22. Andriy Voronov, Zoriana Demchuk, Kyle Kingsley, Oleh Shevchuk, **Vasylyna Kirianchuk**, Ananiy Kohut, Yehor Polunin, Stanislav Voronov Monomers and Polymers from Plant/Vegetable Oils // “EastWest Chemistry Conference” – Lviv. 2018. – P. 24.
23. **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.

24. 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.