

В. Ф. Кір'янчук¹, З. І. Демчук², А. М. Когут¹, О. М. Шевчук¹,
А. С. Воронов², С. А. Воронов¹

¹Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра органічної хімії,

²Державний університет Північної Дакоти, Фарго (Північна Дакота, США)

СИНТЕЗ АКРИЛОЇЛАМІНОЕТИЛОЛИВАТУ З ТРИГЛЦЕРИДІВ ОЛИВКОВОЇ ОЛІЇ ТА ЙОГО ВІЛЬНОРАДИКАЛЬНА ГОМО- ТА КОПОЛІМЕРИЗАЦІЯ

© Кір'янчук В. Ф., Демчук З. І., Когут А. М., Шевчук О. М., Воронов А. С., Воронов С. А., 2018

Акрилоїламіноетилоліват отримано перестерифікацією оливкової олії N-гідроксиетилакриламідом, структуру підтверджено методами ІЧ- та ¹H ЯМР-спектроскопії. Особливістю структури є наявність винільної групи, а також подвійного зв'язку в ацильному фрагменті жирної кислоти. Це зумовлює під час радикальної полімеризації одночасний перебіг реакцій росту макроланцюга та передачі ланцюга на мономер за участі алільних атомів водню з утворенням малоактивних радикалів. Вивчено кінетичні особливості полімеризації, визначено константи кополімеризації та Q-e параметри.

Ключові слова: рослинна олія, оливкова олія, соєва олія, перестерифікація, мономери з рослинних олій, вільнорадикальна полімеризація.

V. F. Kirianchuk¹, Z. I. Demchuk², A. M. Kohut¹, O. M. Shevchuk¹,
A. S. Voronov², S. A. Voronov¹

SYNTHESIS OF (ACRYLOYLAMINO) ETHYL OLEATE FROM TRIGLYCERIDES OF OLIVE OIL AND ITS FREE-RADICAL HOMO- AND COPOLYMERIZATION

© Kirianchuk V. F., Demchuk Z. I., Kohut A. M., Shevchuk O. M., Voronov A. S., Voronov S. A., 2018

The (acryloylamino)ethyl oleate was synthesized using transesterification of olive oil with N-(hydroxyethyl)acrylamide, the structure was confirmed using FTIR and ¹H NMR-spectroscopy. The special feature of the structure is the presence of the vinyl group and the double bond in the acyl moiety of the fatty acid. In the radical polymerization this leads to the simultaneous chain growth reaction and chain transfer reaction with the participation of allyl hydrogen atoms with the formation of low-activity radicals. The kinetic peculiarities for the polymerization were studied, monomer reactivity ratios for the copolymerization as well as the Q-e values were determined.

Key words: olive oil, transesterification, monomers from vegetable oils, free radical polymerization.

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. Останнім часом істотно зростає увага до синтезу мономерів на основі рослинних олій через їх гідрофобність, біосумісність, нетоксичність, а також поновлюваність сировини. Полімери на їх основі можуть бути

використані як альтернатива традиційним полімерам нафтохімічного походження для одержання композитів, покриттів та інших матеріалів, особливо тих, що використовуються для оздоблення інтер'єрів будинків та офісів. Синтезовано багато гідрофобних мономерів на основі рослинної сировини, які використовуються для одержання фарб, адгезивів, пластифікаторів, покриттів тощо [1]. Крім того, сучасні вимоги до якості покриттів зумовлюють створення полімерних дисперсій, які забезпечують високоефективні захисні та бар'єрні властивості покриттів на їх основі, зокрема високу стійкість до впливу атмосферних факторів (водостійкість, стійкість до дії розчинів солей тощо). Це, своєю чергою, стимулює необхідність синтезу нових гідрофобних мономерів та водних дисперсій на їх основі.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Відомі гідрофобні мономерні були синтезовані через взаємодію жирних спиртів з акрилоїлхлоридом [2]. Особливу увагу привертають гідрофобні мономерні на основі відновлюваної сировини, зокрема, з рослинних олій. Так, N-гідроксиалкіламіди та метакрилатні гідрофобні мономерні на їх основі були одержані через взаємодію тригліцеридів рослинних олій з аміноспиртами [3]. Синтезовано гідрофобний метакрилатний мономер через приєднання ліноленової кислоти до гліцидилметакрилату [4]. У [5] запропоновано одностадійний метод синтезу нового гідрофобного акрилового мономеру – акрилоїламіноетилю (‘‘соевий’’ мономер, CM) через реакцію перестерифікації соєвої олії N-гідроксиетилакриламідом за схемою, показаною на рис. 1. Особливістю акрилового мономеру на основі соєвої олії є наявність у структурі акрилоїламідного фрагмента, який визначає його реакційну здатність у реакціях вільнорадикальної полімеризації. До того ж наявність у молекулі ацильного залишку жирної кислоти, який містить два подвійні зв'язки і, відповідно, алільні (рухомі) атоми водню в α -положенні, зумовлює те, що за радикальної полімеризації CM одночасно протікають реакції росту макроланцюга та передачі ланцюга за участі алільних (рухомих) атомів водню з утворенням малоактивних радикалів. Це істотно впливає на швидкість та ступінь полімеризації. Очевидно, що відмінності будови ‘‘оливкового’’ мономеру OM (наявність тільки одного подвійного зв'язку в ацильному залишку жирної кислоти) порівняно з відомим ‘‘соевим’’ мономером CM будуть зменшувати частку реакцій передачі ланцюга та утворення малоактивних радикалів через зменшення кількості алільних воднів. Це збільшить швидкість полімеризації та молекулярну масу полімерів.

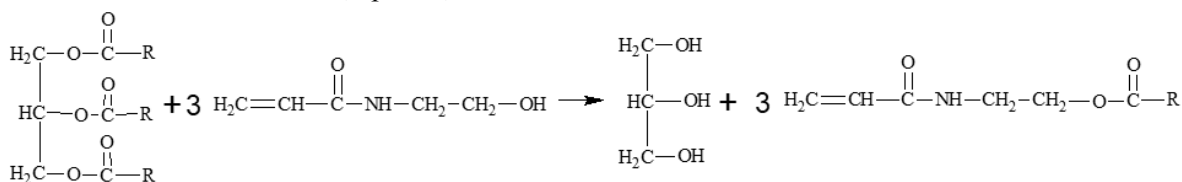
Аналіз відомих досліджень з використання оливкової олії та олеїнової кислоти показав, що сфера їх застосування доволі широка і охоплює багато напрямків людської діяльності – від медицини і косметології до промислового виробництва лаків, покриттів, адгезивів тощо [6]. Очевидно, що ‘‘оливковий’’ мономер може бути використаний для створення нових полімерних поверхнево-активних речовин, які містять у складі макромолекул фрагменти олеїнової кислоти.

Мета роботи – синтез акрилоїламіноетилюолиату з тригліцеридів оливкової олії та його вільнорадикальна гомо- та кополімеризація, дослідження особливостей їх кінетики та механізму реакцій порівняно з відомим мономером на основі тригліцеридів соєвої олії -акрилоїламіноетилюолиатом.

Експериментальна частина. Матеріали. Оливкову олію (Bertolli, Houston, TX) та N-гідроксиетилакриламід (HEAAM; TCI America) використовували без додаткового очищення. Динітрил азо-біс-ізомаляної кислоти (ДАК, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO) очищали перекристалізацією з метанолу. Толуол (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO) переганяли перед використанням.

Синтез акрилоїламіноетилюолиату здійснювали за реакцією, показаною на рис. 1. У круглодонну колбу з магнітною мішалкою (500 мл) завантажували близько 115 г N-гідроксиетил-акриламід, 150 г рослинної олії (мольне співвідношення N-гідроксиетилакриламід : тригліцерид як 5,9 : 1), 150 мл тетрагідрофурану і 0,1 г 2,6-ди-третбутил-п-крезолу. Реакційну суміш нагрівали до 40–50 °С, під час перемішування додавали каталітичну кількість луку і витримували до повної

гомогенізації. Після цього реакційну суміш залишали за кімнатної температури та за перемішування протягом 12 год розбавляли CH_2Cl_2 (100 мл). Промивали 4–5 разів водним розчином солі (5 % NaCl , 2 л). Після промивання продукт осушували безводним сульфатом магнію і відганяли розчинник у вакуумі. Одержували 170 г мономеру (вихід – 90 %). Хімічну структуру синтезованих мономерів підтверджували ^1H ЯМР- (Bruker, частота 400 МГц) та ІЧ-спектроскопією (Thermo Scientific Nicolet 8700) (рис. 2).



Тип олії	Жирні кислоти у складі рослинних олій, %				
	Насичені		Ненасичені		
	Стеаринова	Пальмітинова	Олеїнова	Лінолева	Ліноленова
Оливкова	7,5–20	0,5–5	65–85	3,5–20	0–1,5
Канолова	2–3	4	56–61	21–26	9–11
Соєва	7–11	2–6	22–34	43–56	7–10
R	— $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ стеаринова				
	— $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ пальмітинова				
	— $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ олеїнова				
	— $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ лінолева				
	— $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ ліноленова				

Рис. 1. Схема синтезу мономерів на основі оливкової та соєвої олій через реакцію перестерифікації, де R – фрагменти жирних кислот (олеїнової, стеаринової, ліноленової, пальмітинової та ліноленової)

Гомополімеризація акрилоїламіноетилолилату. Синтез гомополімеру проводили вільнорадикальною полімеризацією мономеру (1 моль/л) в толуолі у присутності динітрилу азо-біс-ізомасяної кислоти (ДАК) (0,038 моль/л). Реакційну суміш продували аргонем за кімнатної температури протягом 10 хв і витримували у діапазоні 70–85 °C протягом 4 год. Отриманий гомополімер очищали переосадженням у метанолі та сушили за кімнатної температури до сталої маси. Середньочислову молекулярну масу (M_n) гомополімеру визначали гелі-проникною хроматографією (модульний хроматограф – Waters Corporation, насос – Waters 1515 HPLC, детектор показника заломлення – Waters 2410, дві колонки – 10 мкм PL-gelmixed-B, температура колонок – 40 °C, розчинник – тетрагідрофуран).

Кінетичні дослідження гомополімеризації акрилоїламіноетилолилату. Проводили гравіметричним методом, висаджуючи пробу реакційної суміші у семикратний (за об’ємом) надлишок осаджувача. Отриману суміш центрифугували у пробірці відомої маси за 4000 об/хв 5–10 хв до повного осадження полімеру. Надосадкову рідину зливали, а осад сушили до постійної маси у вакуумі.

Кополімеризація акрилоїламіноетилолилату. Мономер (0,4–2 г), стирол (або вінілацетат) (0,1–0,5 г) та ДАК (0,04 г, 0,038 М) розчиняли у 5 мл толуолу під час перемішування. Реакційну суміш продували аргонем за кімнатної температури протягом 10 хв та витримували за температури 60 °C протягом 2 год. Кополімеризацію проводили до конверсії мономерів 10–15 % (визначали гравіметрично). Отриманий кополімер виділяли та очищали переосадженням у метанол (кополімер зі стиролом) або суміш метанол/вода (кополімер з вінілацетатом), висушували за кімнатної температури у струмені азоту до сталої маси. Отримані кополімери з різним вмістом ланок мономерів на основі тригліцеридів рослинних олій є добре розчинні у дихлорметані, хлороформі, етилацетаті, гептані, толуолі, діоксані та тетрагідрофурані, менш розчинні в ацетоні, диметилформаміді.

Результати та обговорення. Синтез акрилоїламіноетилолівату та його фізико-хімічні властивості. Особливістю синтезу мономеру – акрилоїламіноетилолівату є застосування як реагенту N-гідроксиетилакриламід у реакції перестерифікації тригліцеридів на основі оливкової олії у середовищі тетрагідрофурану, під час використання якого вдалося отримати найвищий вихід кінцевого продукту (мономеру). З метою досягнення повної перестерифікації тригліцеридів синтез проводили із надлишком N-гідроксиетилакриламід. Побічний продукт реакції (гліцерин) та надлишок N-гідроксиетилакриламід відмивали з кінцевої реакційної суміші водним розчином NaCl. При цьому цільовий мономер, що має дуже низьку розчинність у воді, залишався в органічній фазі. Проведені дослідження показали, що оптимальним інгібітором радикальної полімеризації акрилоїламіноетилолівату є 2,6-ди-третбутил-п-крезол (іонол), – 0,05–0,1 % мас. від кількості мономеру. Для характеристики нового мономеру акрилоїламіноетилолівату були визначені його фізико-хімічні константи порівняно з константами синтезованого раніше мономеру СМ (табл. 1) [7].

Таблиця 1

Фізико-хімічні властивості мономерів на основі рослинних олій

Мономер	Йодне число (оля), г/100г	Розчинність у воді, %	Густина (оля), г/см ³	Молярна маса, г/моль	n _D ²⁰ (оля)
ОМ	110 (90)	$0,92 \times 10^{-3}$	0,953 (0,912)	379,3	1,473 (1,469)
СМ	149 (139)	$1,08 \times 10^{-3}$	0,963 (0,921)	375,3	1,478 (1,474)

Йодне число ОМ (110 г/100 г) є істотно нижчим, ніж для СМ (149 г/100 г). Це пояснюється тим, що ступінь ненасиченості молекули СМ істотно перевищує цю характеристику для ОМ. СМ має в молекулі, крім фрагмента акрилоїлу, два подвійні зв'язки у залишку жирної кислоти. Низька розчинність цих мономерів у воді ($0,92 \times 10^{-3}$ % ОМ та $1,08 \times 10^{-3}$ % СМ) вказує на їх високогідрофобний характер. Молярна маса синтезованих мономерів, визначена за допомогою мас-спектроскопії, становить 379,3 г/моль для ОМ та 375,3 г/моль – для СМ. Структура синтезованого мономеру підтверджена ¹Н ЯМР-спектроскопією (рис. 2, б). Наявність у ¹Н ЯМР-спектрі мономерів ОМ характерних піків протонів при 6–6,6 м. ч. вказує на присутність акрилоїламідного фрагменту (протони акрилового подвійного зв'язку), а піки при 3,6 і 4,20 м. ч. відповідають протонам двох метиленових груп, розташованих між амідною та естерною групами. 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 вуглець-вуглецевого зв'язку в ацильному залишку жирної кислоти. Піки 1,98–2,14 м. ч. вказують на присутність воднів в α-положенні до подвійного зв'язку (алільних воднів), здатних до участі в реакції передачі лацюга.

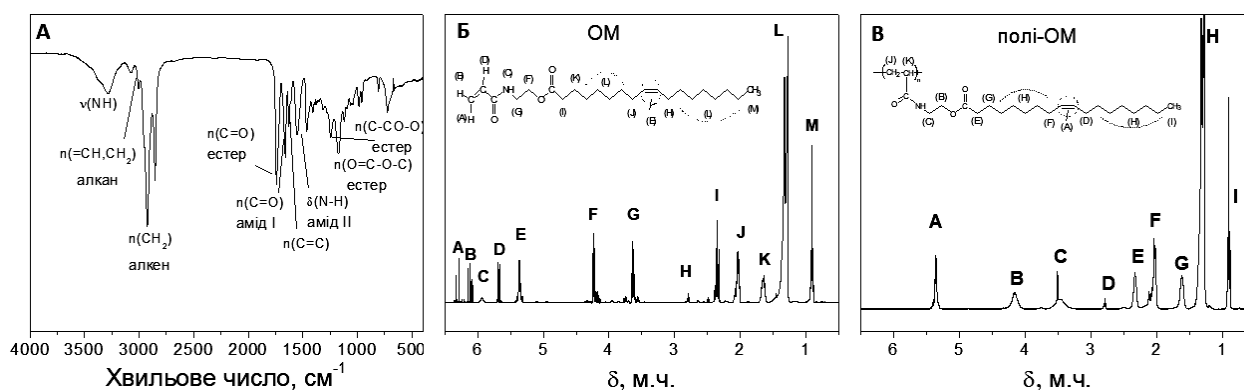


Рис. 2. ІЧ-спектр ОМ(А), ¹Н ЯМР-спектри мономеру ОМ (Б) та полі-ОМ(В) на основі тригліцеридів оливкової олії

Поява в ІЧ-спектрі ОМ (рис. 2, а) сильних смуг поглинання NH при 3400–3200 cm^{-1} , карбонілу (амід I) при 1670 cm^{-1} і NH (амід II) – при 1540 cm^{-1} свідчить про приєднання ацильного залишку жирної кислоти до фрагментів акриламиду. Смуги поглинання при 1740, 1245 та 1180 cm^{-1} підтверджують наявність естерної групи у молекулі ОМ. Смуги поглинання при 1665–1635 cm^{-1} підтверджують наявність подвійного вуглець-вуглецевого зв'язку в ацильному залишку жирної кислоти. Отже, акрилоїламіноетиловат (ОМ) можна зарахувати до класичних вінільних мономерів, оскільки акрилоїламідний фрагмент здатний забезпечувати участь цього мономеру у ланцюговій радикальній полімеризації.

Гомополімеризація акрилоїламіноетиловату. З метою вивчення кінетичних особливостей радикальної гомополімеризації ОМ, який містить в ацильному залишку жирної кислоти тільки один подвійний зв'язок, порівняно з СМ, який містить два подвійні зв'язки [7], були досліджені залежності швидкості полімеризації V_p від концентрації мономеру [М] та ініціатора [І] і визначені порядки реакції полімеризації за мономером та ініціатором (рис. 3) [8].

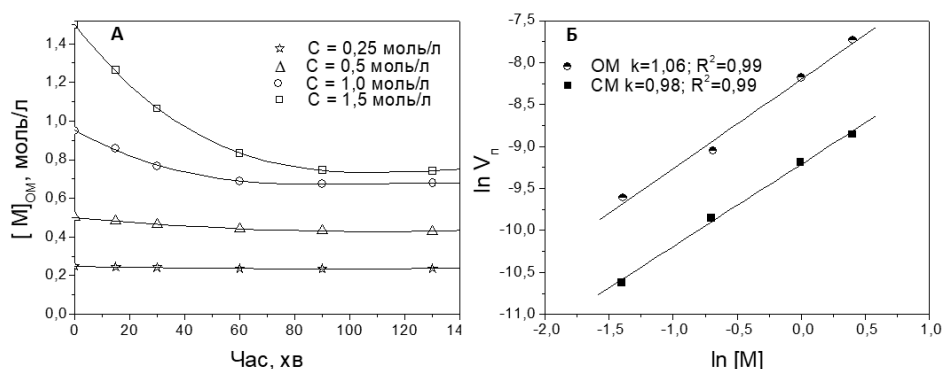


Рис. 3. Кінетика вільнорадикальної полімеризації ОМ, ініційованої ДАК (0,038 моль/л) за температури 75 °С (А) та залежність швидкості полімеризації від концентрації ОМ і СМ (Б)

Як бачимо з рис. 3, швидкості полімеризації прямо пропорційні до концентрації ОМ та СМ, тобто порядок реакції за мономером близький до 1. Для визначення швидкості реакції полімеризації ОМ та порядку за ініціатором досліджували полімеризацію за сталої концентрації мономеру ($[M] = 1$ моль/л) та змінної концентрації ініціатора ДАК (рис. 4).

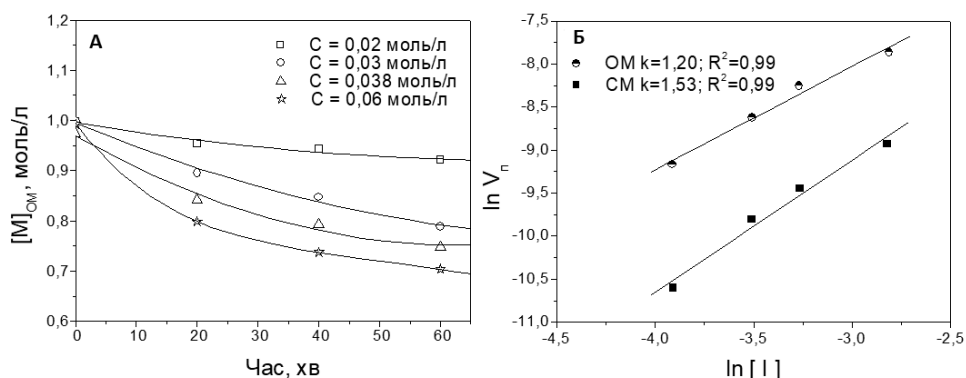
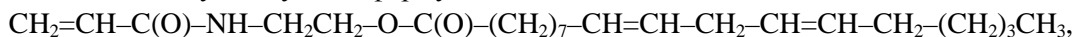


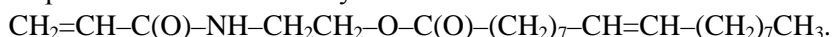
Рис. 4. Кінетика вільнорадикальної полімеризації ОМ (1 моль/л) за різних концентрацій ініціатора ДАК за температури 75 °С (А) та залежність швидкості полімеризації ОМ і СМ від концентрації ініціатора (Б).

Бачимо, що для мономерів ОМ та СМ спостерігається істотне відхилення визначеного порядку реакції за ініціатором від теоретично відомого для процесу полімеризації вінільних мономерів (0,5 – 1,0), який становить 1,20 для ОМ і 1,53 – для СМ. Збільшення порядку реакції за

ініціатором для СМ порівняно з ОМ пов'язано з вищим ступенем ненасиченості СМ та більшою кількістю алільних воднів у його молекулі. Це зумовлено специфічним механізмом реакції гомополімеризації ОМ та СМ, за якого одночасно протікають реакції росту макроланцюга та передачі ланцюга, що не передбачає класичне рівняння швидкості радикальної полімеризації. Порядок реакції – чітко експериментальна величина, яка показує характер залежності швидкості реакції від концентрації реагентів [9]. Величина порядку реакції гомополімеризації за ініціатором для ОМ і СМ, очевидно, пов'язана з особливістю їх будови. Так, будова молекули СМ-акрилоїламіноетилсоляту описується формулою

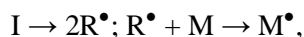


а будова для ОМ -акрилоїламіноетилсоляту:



Бачимо, що ОМ і СМ містять у молекулі подвійний зв'язок (вінільний), який зумовлює реакцію росту ланцюга, та алільні водні у фрагменті жирної кислоти молекули мономеру, які спричиняють реакції передачі ланцюга і автоінгібування процесу. У реакції гомополімеризації мономеру одночасно протікають два процеси – росту макроланцюга і передачі ланцюга (алільного обриву), у яких беруть участь первинні радикали. Первинні радикали M^\bullet , які ініціюють процес гомополімеризації мономеру, взаємодіють одночасно з вінільною групою мономеру (реакція росту, $E_a \approx 25$ кДж/моль) [10] та з алільними атомами водню фрагмента жирної кислоти у молекулі мономеру (реакція передачі ланцюга, $E_a \approx 25$ кДж/моль) [10]. Схема реакцій ініціювання, росту, передачі та обриву ланцюгів у процесі гомополімеризації включає такі стадії:

Ініціювання:



де I – ініціатор (ДАК); M – мономер; M^\bullet – первинні радикали ($M^\bullet = M_1^\bullet + M_2^\bullet$, де M_1^\bullet – частина радикалів, які реагують з подвійним (вінільним) зв'язком мономеру – ріст ланцюга; M_2^\bullet – частина радикалів, які реагують з алільними атомами водню мономеру – передача ланцюга).

Ріст ланцюга $M_1^\bullet + M_- \rightarrow M_n^\bullet$:



де M_- – частина мономеру, яка бере участь в адитивній полімеризації (ріст ланцюга); $[M_-]$ – концентрація мономера; $[M_1^\bullet]$ – концентрація радикалів.

Реакція передачі ланцюга на мономер $M_2^\bullet + M_{C-H} \rightarrow M_2-H + M_C^\bullet$:



де M_{C-H} – частина мономеру, яка бере участь у реакції передачі ланцюга, тоді $M = M_- + M_{C-H}$.

Реакція обриву ланцюга за адитивної полімеризації (для акрилатних мономерів – рекомбінація): $2 M_n^\bullet \rightarrow M_n-M_n$.

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



Відомо [9, 11], що з точки зору формальної кінетики залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин записується у формі

$$V = k [A_1]^{n_1} \cdot [A_2]^{n_2} \dots [A_i]^{n_i}, \quad (3)$$

тобто швидкість реакції пропорційна до 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 усіх реагентах визначає порядок реакції:

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_i. \quad (4)$$

У разі гомополімеризації ОМ і СМ швидкість реакції з точки зору формальної кінетики є функцією концентрації реагуючих речовин (реагентів): (i) взаємодії частини первинних радикалів з вінільною групою акрилоїламідного фрагмента мономеру та (ii) взаємодії іншої частини первинних радикалів з алільними воднями фрагмента жирної кислоти мономеру.

Таблиця 2

Кінетичні характеристики гомополімеризації ОМ та СМ

T, °C	V _п · 10 ⁵ , моль/(л·с)		M _п , г/моль	
	ОМ	СМ	ОМ	СМ
70	12,2	4,3	23200	14300
75	26,1	7,9	21200	14200
80	45,3	11,3	16800	13600

Для менш ненасиченого ОМ гомополімеризація протікає з більшою швидкістю $12,2\text{--}45,3 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с), ніж для більш ненасиченого СМ $4,3\text{--}11,3 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с). При цьому середньчисельна молекулярна маса для гомополімеру на основі ОМ становить 16800–23200, а для полімеру із СМ – 13600–14300 (табл. 2). Це пояснюється тим, що константа передачі ланцюга на мономер, яка визначена із залежності швидкості полімеризації від оберненого ступеня полімеризації [12] (рис. 6), для ОМ становить 0,015, тоді як для СМ вона дорівнює 0,026 [7]. Такі значення пояснюються наявністю меншої кількості алільних воднів у структурі ОМ порівняно із СМ і, відповідно, менш істотним впливом реакцій алільного обриву на полімеризацію ОМ.

Кополімеризація акрилоїламіноетилолівату. Кополімеризація акрилоїламіноетилолівату з вінільними мономерами дає змогу одержувати кополімери, що містять у складі залишки олеїнової кислоти. Такі кополімери цікаві для застосування як поверхнево-активні полімерні речовини, емульгатори, адгезиви, модифікатори міжфазних поверхонь [13]. Відносні активності мономерів r_1 та r_2 для кополімеризації ОМ зі стиролом були визначені з миттєвого складу кополімеру (за низьких конверсій мономеру 5–10 % за допомогою ¹H ЯМР-спектроскопії) за методом Файнмана-Росса [14, 15]. З використанням Q-е параметрів для стиролу ($Q = 1$ і $e = -0,8$) [14] та експериментальних значень констант кополімеризації $r_1 = 0,39 \pm 0,05$ і $r_2 = 1,19 \pm 0,28$ для пари мономерів ОМ-стирол були обчислені Q-е параметри для ОМ. Отримані результати показують, що значення Q і e параметрів подібні для ОМ та СМ мономерів і становлять $Q = 0,42 \pm 0,05$; $e = 0,09 \pm 0,08$ для ОМ та $Q = 0,41 \pm 0,01$; $e = 0,18 \pm 0,06$ для СМ [17]. Експериментально визначені параметри Q-е для ОМ можуть бути застосовані для контролю складу його кополімерів. Також була досліджена радикальна кополімеризація ОМ з вінілацетатом (ВА). За допомогою схеми Алфрея–Прайса з застосуванням відомих Q-е параметрів для ВА ($Q = 0,026$, $e = -0,88$) [16] були розраховані константи кополімеризації для пари мономерів ОМ-вінілацетат $r_1 = 3,4 \pm 0,2$ та $r_2 = 0,08 \pm 0,03$. Експериментальний склад кополімерів ОМ-ВА визначали за допомогою ¹H ЯМР-спектроскопії та порівнювали з теоретично розрахованим складом кополімеру (рис. 7). Бачимо, що експериментальний та розрахунковий склад кополімерів добре узгоджується, що свідчить про те, що радикальна кополімеризація ОМ (рис. 7) з ВА описується рівнянням кополімеризації Майо-Льюїса. Визначені значення Q-е параметрів можуть бути використані для оцінки реакційної

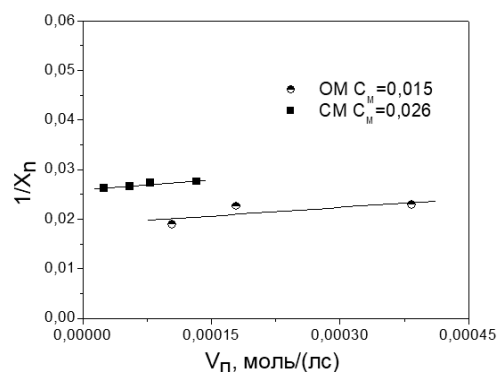


Рис. 6. Константи передачі на мономер для гомополімеризації мономерів ОМ та СМ

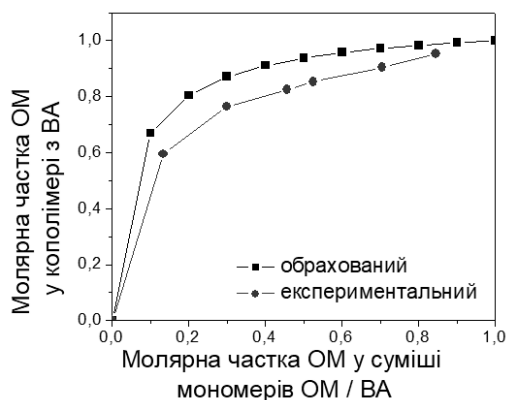


Рис. 7. Обрахований та експериментально визначений вміст ОМ у кополімері з вінілацетатом залежно від вмісту ОМ у вихідній суміші мономерів ОМ/ВА

здатності мономерів за кополімеризації ОМ з іншими мономерами у процесах формування полімерних матеріалів.

Висновки. В результаті проведених досліджень отримано новий вінільний мономер-акрилоїламіноетилоліват через реакцію перестерифікації тригліцеридів оливкової олії. Методами ІЧ- та ^1H ЯМР-спектроскопії підтверджено будову мономеру. Визначено основні фізико-хімічні характеристики нового мономеру (йодне число, водорозчинність тощо). Наявність акрилоїламідного фрагмента у будові ОМ забезпечує участь цього мономеру у ланцюговій радикальній полімеризації. Визначено порядок реакції за мономером та ініціатором, які становлять 1,06 та 1,2, відповідно. Порядок реакції за ініціатором для ОМ пов'язаний з одночасним протіканням під час гомополімеризації двох процесів – росту макроланцюга і передачі ланцюга (алільний обрив). Проведено кополімеризацію ОМ із стиролом та вінілацетатом, визначено константи кополімеризації та $Q-e$ параметри, що становлять $Q=0,42 \pm 0,05$; $e=0,09 \pm 0,08$ для ОМ. Отримані кополімери можуть бути використані як поверхнево-активні речовини, емульгатори, адгезиви, модифікатори міжфазних поверхонь, полімерні засоби доставки лікарських препаратів.

Автори вдячні United Soybean Board, North Dakota Department of Commerce, National Science Foundation ND EPSCoR за фінансову підтримку проведених досліджень.

1. Havelka K. O., McCormick C. L. *Specialty Monomers and Polymers: Synthesis, Properties, and Applications*. 1st ed.// American Chemical Society. – Washington, D. C. – 2000. – P. 254. 2. Chen F. B., Bufkin G. *Crosslinkable Emulsion Polymers by Autoxidation. I. Reactivity Ratios* // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1985. – No. 30. – P. 4571–4582. 3. Yuan L., Wang Z., Trenor N. M., Tang C. *Robust Amidation Transformation of Plant Oils into Fatty Derivatives for Sustainable Monomers and Polymers* // *Macromolecules*. – 2015. – No. 48. – P. 1320–1328. 4. Moreno M., Miranda J. I., Goikoetxea M., Barandiaran M. *Sustainable polymer latexes based on linoleic acid for coatings applications*// *Prog. Org. Coat.* – 2014. – No. 77. – P. 1709–1714. 5. Tarnavchyk I., Popadyuk A., Popadyuk N., Voronov A. *Synthesis and Free Radical Copolymerization of a Vinyl Monomer from Soybean Oil* // *ACS Sustainable Chem. Eng.* – 2015. – No. 3. – P. 1618–1622. 6. Еркова Л. Н., Чечук О. С. *Латексы*. – Л.: Химия, 1983. – 224 с. 7. *Final Report on the Safety Assessment of Oleic Acid, Lauric Acid, Palmitic Acid, Myristic Acid, and Stearic Acid*, journal of the American College of Toxicology // Mary and Liebert, Inc., Publishers. – 1987 – 6, No. 3. 8. Demchuk Z., Shevchuk O., Tarnavchyk I., Kirianchuk V., Kohut A., Voronov S., Voronov A. *Free Radical Polymerization Behavior of the Vinyl Monomers from Plant Oil Triglycerides* // *ACS Sustainable Chem. Eng.* – 2016. – No. 4. – P. 6974–6980. 9. Kirianchuk V., Demchuk Z., Shevchuk O., Kohut A., Tarnavchyk I., Voronov S., Voronov A. *Free radical homo- and copolymerization features of the new vinyl monomer based on olive oil* // 19th JCF-Frühjahrssymposium (spring symposium). Mainz, Germany. March – April 2017. – P. 293. 10. Keith James Laidler *Chemical Kinetics*. – New York: Harper & Row, 1987 – P. 531. 11. Бреслер С. Е., Ерусалимский Б. Л. *Физика и химия макромолекул* – М.; Л.: Наука, 1965. – 509 с. 12. Emanuel N. M., Knorre D. G. *Chemical Kinetics: Homogeneous Reactions*, 2nd ed., New York: Wiley, 1974. – P. 460. 13. Kukulj D., Davis T. P., Gilbert R. G. *Chain Transfer to Monomer in the Free-Radical Polymerizations of Methyl Methacrylate, Styrene, and α -Methylstyrene* // *Macromolecules*. – 1998. – No. 31. – P. 994–999. 14. Samarth N., Mahanwar P. *Modified Vegetable Oil Based Additives as a Future Polymeric Material–Review* // *Open Journal of Organic Polymer Materials*. – 2015. – No. 5. – P.1–22. 15. Odian G. *Principles of Polymerization*, 4th ed. – New York: Wiley, 2004. – P. 832. 16. Vilela C., Rua R., Silvestre A. J. D., Gandini A. *Polymers and copolymers from fatty acid-based monomers* // *Ind. Crops Prod.* – 2010. – 32. – P. 97–104. 17. Carraher C. E. *Introduction to Polymer Chemistry*, 2nd ed. – Boca Raton, FL.: Taylor & Francis, 2010. – P. 534. 18. Demchuk Z., Shevchuk O., Tarnavchyk I., Kirianchuk V., Lorenson M., Kohut A., Voronov S., Voronov A. *Free Radical Copolymerization Behavior of Plant Oil-Based Vinyl Monomers and Their Feasibility in Latex Synthesis* // *ACS Omega*. – 2016. – No. 1. – P. 1374–1382.