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

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

² Державний університет Північної Дакоти, кафедра покриття

та полімерних матеріалів, м. Фарго, США

Vasuluna411@ukr.net

АКРИЛОВІ МОНОМЕРИ НА ОСНОВІ РОСЛИННИХ ОЛІЙ ІЗ ВИСОКИМ ВМІСТОМ ЕСТЕРІВ ОЛЕЇНОВОЇ КИСЛОТИ

<https://doi.org/10.23939/ctas2021.01.230>

Нові акрилові мономери отримано перестерифікацією оливкової, канолової та високоолеїнової соєвої олії N-гідроксietiлакриламідом. Вивчено кінетичні особливості гомополімеризації цих мономерів і порівняно вплив вмісту естерів лінолевої ($C_{18:2}$) та ліноленової ($C_{18:3}$) кислот на швидкість полімеризації та величину молекулярної маси гомополімерів. Встановлено, що константи передачі ланцюга на мономер зростають у ряду мономерів: оливковий ($C_M = 0,016$) < високоолеїновий соєвий ($C_M = 0,018$) < каноловий ($C_M = 0,025$). Особливості гомополімеризації пов'язані із різним ступенем ненасиченості фрагментів жирних кислот.

Ключові слова: канолова олія; оливкова олія; високоолеїнова соєва олія; перестерифікація; мономери на основі рослинних олій; вільнорадикальна полімеризація.

Вступ

Через виснаження запасів викопного палива та погіршення екологічного стану навколишнього середовища триває активний пошук альтернативної сировини для синтезу полімерів. Тому поновлювана сировина, така як целюлоза, лігнін, рослинні олії, крохмалі, моно- та дисахариди, стає все привабливішою у виробництві полімерних матеріалів [1]. Разом з тим, неухильно зростає частка полімерів на основі природної сировини для біомедичних і фармацевтичних застосувань [2]. Цікавим ресурсом для синтезу та виробництва таких полімерних матеріалів є рослинні олії, завдяки їхній високій функціональності та доступності [3]. Близько 90 % хімічних реакцій тригліцеридів рослинних олій відбуваються через естерну групу, решта через перетворення алільних фрагментів [4]. За допомогою різних методів одержано оксиполімеризовані олії, поліестери [5], поліуретани [6], поліаміди, акрилати та епоксидні смоли на основі тригліцеридів олій [7].

Оригінальний одностадійний метод синтезу акрилових мономерів на основі олій запропоновано в роботах [8, 9]. Особливістю структури

таких мономерів є наявність у молекулі полімеризаційноздатної акрилової групи та подвійних зв'язків у ацильному фрагменті жирної кислоти і, відповідно, рухомих (алільних) атомів водню.

Відомо, що співвідношення швидкостей окиснення олеїнової: лінолевої: ліноленової кислот 1:22:77, тобто швидкість окиснення лінолевої та ліноленової кислот, відповідно, у 22 та 77 разів вищі, ніж олеїнової кислоти [10]. Разом з тим, ми показали, що під час радикальної гомополімеризації мономерів на основі рослинних олій одночасно відбуваються реакції росту макроланцюга та передачі ланцюга, за участю алільних атомів водню із утворенням малоактивних радикалів. Це істотно впливає на швидкість та ступінь гомополімеризації та визначає порядок реакції полімеризації за ініціатором [9]. У зв'язку з цим істотне наукове і практичне значення має дослідження особливостей синтезу мономерів на основі олій із високим вмістом естерів олеїнової кислоти. Загалом високоолеїнові (ВО) олії, що характеризуються вмістом олеїнової кислоти (понад 70 %), привертають значну увагу завдяки оптимальному складу жирних кислот, який забезпечує вищу окиснювальну та термічну стабільність. Такі олії

безпечні та придатні для використання у харчовій і непродовольчій промисловості. На світовому ринку олій спостерігається масштабне виробництво та використання оливкової, ВО соєвої, ВО соняшникової, ВО канолової та традиційної канолової олії тощо [11]. Високоолеїнова соєва олія – це новий і важливий тип мононенасичених олій, який має підвищену функціональність, що забезпечує додаткові переваги для харчового та промислового сектору. Канолова олія (англ. **Canadian Oil, Low Acid** “канадська олія зниженої кислотності”) – це олія із низьким вмістом мононенасиченої ерукової кислоти ($C_{22:1}$), одержана генетичними перетвореннями ріпаку. Існує міжнародно регламентоване визначення канолової олії, яке відрізняє її від ріпакової, що ґрунтується на вмісті ерукової кислоти менше ніж 2 %.

Канолова олія, як і оливкова олія, містить значну кількість мононенасичених жирних кислот. На відміну від оливкової олії, канолова містить достатню кількість омега-3 жирних кислот. Очевидно, що одержання мономерів на основі олій із високим вмістом естерів олеїнової кислоти (канолової та ВО соєвої) дасть змогу розширити діапазон їх застосування. Високий вміст естерів олеїнової кислоти ($C_{18:1}$) уможливить перебіг реакції полімеризації до глибших конверсій із меншим ефектом передачі ланцюга на мономер і, відповідно, меншим сповільненням реакції полімеризації, порівняно із вже відомим мономером на основі соєвої олії (СМ). Все це зумовить формування гомо- та кополімерів із вищою молекулярною масою і меншим індексом полідисперсності.

Мета дослідження

Мета дослідження – синтез нових акрилових мономерів на основі олій із високим вмістом естерів олеїнової кислоти (ВО соєвої та канолової), вивчення особливостей їх вільнорадикальної полімеризації, порівняно з відомим мономером на основі оливкової олії (ОМ), з’ясування впливу вмісту естерів лінолевої ($C_{18:2}$) та ліноленової ($C_{18:3}$) кислот на кінетику полімеризації синтезованих мономерів.

Матеріали та методи досліджень

Матеріали. Канолову (SuperValu Inc., Eden Prairie, MN) та ВО соєву олії (Perdue Agribusiness

LLC, Salisbury, MD), N-гідроксietiлакриламід (HEAAm; TCI America) використовували без додаткового очищення. Динітрил азо-біс-ізомасляної кислоти (ДАК, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO) очищали перекристалізацією із метанолу. Толуен (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO) переганяли перед використанням. Інші розчинники та реактиви, чисті для аналізу або кращої якості, використовували без додаткового очищення.

Синтез мономерів. Мономери на основі олій із високим вмістом естерів олеїнової кислоти одержували за методиками [8, 9]. Вихід мономерів близько 92–96 %.

Гомополімеризація у розчині. Синтез гомополімеру здійснювали вільнорадикальною полімеризацією мономера (1 моль/л) у толуені з використанням як ініціатора ДАК (0,038 моль/л) згідно із методикою [9]. Отриманий гомополімер очищували переосадженням у метанол (1:7) та сушили за кімнатної температури до сталої маси.

Кінетичні дослідження гомополімеризації проводили гравіметричним методом, висаджуючи пробу реакційної суміші в семикратний (за об’ємом) надлишок осаджувача (метанолу). 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.

Для визначення порядку реакції за ініціатором здійснювали полімеризацію за постійної концентрації мономера ($[M] = 1$ моль/л) з різними концентраціями ініціатора ДАК ($[I] = 0,02$ – $0,06$ моль/л) за температури $75\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для кожної концентрації ініціатора визначали швидкість полімеризації (V_p , моль/(л·с)) на прямолінійній ділянці залежності конверсія – час (до конверсії мономера 10–15 %). Будували залежність $\ln V_p$ від $\ln [I]$ і визначали тангенс кута нахилу одержаної прямої α , який числово дорівнює порядку реакції за ініціатором [12].

Для визначення констант передачі ланцюга (C_M) використано метод Майо [12] із полімеризацією мономерів на основі рослинних олій за $75\text{ }^{\circ}\text{C}$. За цим методом обернена величина середнього ступеня полімеризації за чисельністю залежить від швидкості полімеризації, а C_M визначається перетином або екстраполяцією у нуль.

Характеристика мономера та його полімерів. Структуру олій, синтезованих мономерів

та полімерів на їхній основі підтверджували ^1H ЯМР (Bruker, частота 400 МГц) та ІЧ-спектроскопією (Thermo Scientific Nicolet 8700). Водорозчинність мономерів визначали з використанням УФ-спектрофотометрії. Показник заломлення отриманих мономерів вимірювали за допомогою рефрактометра Bausch & Lomb. Густина олій та мономерів на їхній основі визначали за стандартною методикою [9]. Середньочислову молекулярну масу гомополімерів визначали гелепроникною хроматографією (модульний хроматограф Waters Corporation, температура колонок 40 °С, розчинник – тетрагідрофуран).

Результати досліджень та їх обговорення

Для досягнення поставленої мети досліджень з асортименту олій, їх складу та властивостей як вихідну сировину було вибрано комерційну канолову та високоолеїнову соєву олії. Як відомо, склад кожної олії відрізняється, залежно від природних умов, типу сировини та інших чинників, тому було визначено жирокислотний склад олій, застосованих для синтезу. Склад олій розраховували з використанням їхніх ^1H ЯМР-спектрів. Жирокислотний склад визначали через співвідношення інтегральних інтенсивностей сигналів, характерних для кожного ацилу жирної кислоти, й одного з воднів у гліцеролі, згідно із

методикою [13]. Визначений склад олій наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Розрахований склад рослинних олій

Тип олії	Жирокислотний склад олій, %			
	Насичені	Ненасичені		
		C _{18:1}	C _{18:2}	C _{18:3}
Оливкова	12,4	80,2	6,6	0,7
ВО соєва	13,3	70,2	15,3	1,2
Канолова	5,5	66,0	21,2	7,3

Охарактеризовані олії відрізняються за складом жирних кислот, який є важливим експериментальним параметром у цьому дослідженні для синтезу акрилових мономерів і вивчення їхньої полімеризаційної здатності. Хімічна структура жирних кислот у олії залишається сталою під час синтезу мономера та визначає хімічний склад синтезованої суміші мономерів. Отже, в ході перестерифікації буде утворюватися суміш мономерів з основною часткою мономера – 2-N-акрилоїламіноетилолеату та домішками у вигляді 2-N-акрилоїламіноетиллінолеату та 2-N-акрилоїламіноетилліноленату (рис. 1).

Для характеристики отриманих мономерів були визначені їхні фізико-хімічні константи порівняно з константами мономера на основі оливкової олії, який ми синтезували раніше (табл. 2) [9].

Рис. 1. Структура мономерів на основі олій

Таблиця 2

Фізико-хімічні властивості мономерів на основі олій

Мономер	Й.ч. (олія), г/100 г	Густина (олія), г/см ³	n _D ²⁰ (олія)
ОМ	110 (90)	0,953 (0,912)	1,473 (1,469)
ВОСМ	124 (105)	0,945 (0,910)	1,475 (1,469)
КМ	137 (96)	0,957 (0,914)	1,474 (1,470)

Для визначення ступеня ненасиченості отриманих мономерів вимірювали йодне число (Й.ч.) як для мономерів, так і для рослинних олій, вибраних для їхнього синтезу. Йодне число вказує на кількість йоду (г), що реагує зі 100 г речовини. Як і слід було очікувати, йодні числа для мономерів вищі порівняно з даними для олій, через наявність акрилоїламідного фрагмента в кожній молекулі мономера (табл. 2). Розчинність мономерів у воді визначали за допомогою УФ-спектроскопії, оцінюючи прозорість розведених розчинів мономерів у дистильованій воді. Оскільки всі синтезовані мономери високогідрофобні, їхня розчинність у воді обмежена і становить $0,9\text{--}1,05 \cdot 10^{-3}\%$. Як видно з табл. 2, значення йодного числа збільшується зі зростанням ненасиченості для ряду мономерів: (ВОСМ) < (ОМ) < (КМ). Це пояснюється тим, що ступінь ненасиченості молекули КМ перевищує цю характеристику для ОМ, оскільки до складу канолової олії

входить понад 25 % поліненасичених естерів. Значення густини ОМ, ВОСМ та КМ були дещо вищими порівняно із густиною самих олій, що можна пояснити невеликими відмінностями в хімічному складі мономера порівняно з олією, враховуючи включення акрилоїламідного фрагмента в структуру мономерів.

Структуру синтезованих мономерів підтверджено ІЧ- та ПМР-спектроскопією (рис. 2). У спектрах наявні характерні піки протонів акрилового подвійного зв'язку за 6–6,6 м.ч. (3Н для КМ і ОМ), піки протонів двох метиленових груп, розташованих між амідною та естерною групами, за 3,6 і 4,20 м.ч. (відповідно 2Н і 2Н для обох мономерів) і сигнали протонів у ланцюгах жирних кислот (від 0,8 до 2,8 м.ч.). Отже, мономери, які ми синтезували, можна зарахувати до класичних вінільних мономерів, оскільки акрилоїламідний фрагмент здатний забезпечувати їхню участь у ланцюговій радикальній полімеризації.

Рис. 2. ^1H ЯМР спектри мономерів ОМ та КМ

Знаючи жирокислотний склад олій та маючи підтверджені структури отриманих мономерів, доцільно дослідити, чи невеликі (порівняно) відмінності вмісту залишків лінолевої ($\text{C}_{18:2}$) та ліноленової ($\text{C}_{18:3}$) кислот впливають на полімеризацію мономерів на основі олій. Для цього ми вивчили кінетичні особливості радикальної гомополімеризації ОМ, КМ та ВОСМ. Порівняння залежностей полімеризації ВОСМ та ОМ (рис. 3) показує, що за 2 год реакції конверсія практично однакова для обох полімерів. У КМ із понад 28 % поліненасичених залишків ($\text{C}_{18:2}$ і $\text{C}_{18:3}$) спостерігається найнижча швидкість полімеризації.

Рис. 3. Кінетика вільнорадикальної полімеризації мономерів на основі олій

У табл. 3 наведено характеристики гомополімеризації мономерів за температури реакції 75 °С, $[M] = 1$ моль/л; $[I] = 0,038$ моль/л. Швидкість полімеризації помітно залежить від хімічної структури мономерів. Видно, що швидкість полімеризації зменшується зі збільшенням вмісту поліненасичених фрагментів у мономері: ОМ (7,3 %) > ВОСМ (16,5) > КМ (28,5 %). Разом з тим, спостерігається також зміна середньої молекулярної маси гомополімерів залежно від збільшення ненасиченості мономерів на основі олій.

Таблиця 3

Характеристики полімеризації вінільних мономерів на основі олій

Мономер	$V_p \cdot 10^5$, моль/л·с	ММ	PDI
ОМ	26,1	21200	1,37
ВОСМ	17,1	18000	1,4
КМ	13,7	14200	1,42

Для визначення порядку реакції за ініціатором досліджували полімеризацію КМ за сталої концентрації мономера ($[M] = 1$ моль/л) та змінної концентрації ініціатора ДАК (рис. 4).

Видно, що для мономерів на основі олій спостерігається істотне відхилення визначеного порядку реакції за ініціатором від теоретично відомого для процесу полімеризації вінільних мономерів (0,5–1,0). Збільшення порядку реакції за ініціатором для КМ порівняно з ОМ пов'язано із вищим ступенем ненасиченості КМ та більшою кількістю алільних воднів у його молекулі. Як вже повідомлялося для ОМ [8], такі значення порядків зумовлені специфічним механізмом реакції гомополімеризації, за якого одночасно відбуваються реакції росту макроланцюга та передачі ланцюга, що не передбачає класичне рівняння швидкості радикальної полімеризації.

Можна зробити висновок, що для ряду досліджених мономерів порядок реакції за ініціатором визначається їхньою будовою і зростає зі збільшенням ступеня ненасиченості мономера.

Це свідчить про вплив кількості алільних атомів водню в складі молекули мономера на загальний порядок реакції за ініціатором.

Важливо, що у полімерах на основі синтезованих мономерів кількість протонів подвійних зв'язків у фрагментах жирних кислот практично не змінюється порівняно зі структурою самих мономерів (рис. 2) (1,97 Н у полі-ОМ; 1,98 Н в ОМ; 2,91 Н у полі-КМ; 2,86 Н у КМ). Кількість таких протонів у “жирних” подвійних зв'язках гомополімерів зменшується лише на 0,5–2 % порівняно із мономерами, що відповідає межах похибки. Ці дані переконливо свідчать, що переважна більшість подвійних зв'язків у фрагментах жирних кислот мономерів на основі рослинних олій зберігається під час полімеризації.

Рис. 4. Залежності швидкості полімеризації ОМ, ВОСМ і КМ від концентрації ініціатора за 75 °С

Щоб експериментально підтвердити, що на зменшення молекулярної маси і зниження швидкості полімеризації мономерів впливають реакції передачі ланцюга на алільні фрагменти жирних кислот, визначено константи передачі на мономерний ланцюг для ОМ-0,016, для ВОСМ-0,018 і для КМ-0,025. Ефект передачі ланцюга визначається ступенем ненасиченості мономера та, очевидно, відповідним значенням S_m для ВОСМ та КМ. Такі значення можна пояснити наявністю меншої кількості алільних воднів у структурі ОМ порівняно із КМ та ВОСМ і, відповідно, менш істотним впливом реакцій алільного обриву на полімеризацію ОМ.

Враховуючи отримані дані, можна стверджувати, що різний ступінь ненасиченості мономерів ОМ, ВОСМ та КМ помітно впливає на особливості їх полімеризації. Порівнявши дані для КМ та раніше синтезованого 2-N-акрилоїламіноетиллінолеату (мономер на основі соєвої олії, СМ) [8, 9], можна зробити висновок, що на кінетику полімеризації особливо впливають наявність фрагментів ліноленової кислоти ($C_{18:3}$) та їх кількість, оскільки, якщо порівнювати склади КМ та СМ, то вміст $C_{18:1}$ та $C_{18:2}$ значно відрізняється, а вміст $C_{18:3}$ дуже близький (7,3 % КМ та 10 % СМ) і відповідно характеристики полімеризації дуже подібні (порядок за ініціатором 1,59 КМ та 1,53 СМ; константа передачі 0,025 КМ та 0,026 СМ, молекулярна маса близько 14200 обох гомополімерів) [9].

Висновки

Нові акрилові мономери отримано перестерифікацією оливкової, канолової та високоолеїнової соєвої олії N-гідроксietiлакриламідом. Отримані мономери містять вінільну групу, що робить їх реакційноздатними у вільнорадикальних полімеризаційних процесах. Хімічна структура жирних кислот у олій залишається сталою під час синтезу мономера та визначає хімічний склад синтезованої суміші мономерів.

Вивчено кінетичні особливості гомополімеризації цих мономерів і порівняно вплив вмісту естерів лінолевої ($C_{18:2}$) та ліноленової ($C_{18:3}$) кислот на швидкість полімеризації та величину молекулярної маси гомополімерів. Встановлено, що константи передачі ланцюга на мономер зростають у ряду мономерів: ОМ ($C_M = 0,016$) < ВОСМ ($C_M = 0,018$) < КМ ($C_M = 0,025$). Особливості гомополімеризації пов'язані з різним ступенем ненасиченості фрагментів жирних кислот. Встановлено, що на кінетику радикальної полімеризації мономерів на основі олій істотно впливає наявність фрагментів ліноленової кислоти ($C_{18:3}$) у структурі мономерів.

References

1. Papageorgiou, G. (2018). Thinking Green: Sustainable Polymers from Renewable Resources. *Polymers*, 10, 952. doi:10.3390/polym10090952
2. Caillol, S. (Ed). (2021). *Natural Polymers and Biopolymers II*. Switzerland: MDPI.

3. Sharmin, E., Zafar, F., Akram, D., Alam, M., & Ahmad, S. (2015). Recent advances in vegetable oils based environment friendly coatings: A review. *Ind. Crops Prod.*, 76, 215–229. doi: 10.1016/j.indcrop.2015.06.022
4. Gunstone, F. D. (2001). Chemical reactions of fatty acids with special reference to the carboxyl group. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 103 (5), 307–314. doi: 10.1002/1438-9312(200105)103:5<307::AID-EJLT307>3.0.CO;2-D
5. Igwe, I. & Ogbobe, O. (2000). Studies on the properties of polyester and polyester blends of selected vegetable oils. *Journal of Applied Polymer Science*, 75, 1441–6. doi: 10.1002/(SICI)1097-4628(20000321)75:12<1441::AID-APP1>3.0.CO;2-P
6. Gultekin, G., Atalay-Oral, C., Erkal, S., Sahin, F., Karastova, D., Tantekin-Ersolmaz S. B. & Guner, F. S. (2009). Fatty acid-based polyurethane films for wound dressing applications. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 20, 421–431. doi: 10.1007/s10856-008-3572-5
7. Guner, F.S., Yagci, Y. & Erciyes, A.T. (2006). Polymers from Triglyceride Oils. *Progress in Polymer Science*, 31, 633–670. doi:/10.1016/j.progpolymsci.2006.07.001.
8. Tarnavchyk, I., Popadyuk, A., Popadyuk, N. & Voronov A. (2015). Synthesis and Free Radical Copolymerization of a Vinyl Monomer from Soybean Oil. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 3, 1618–1622. doi:10.1021/acssuschemeng.5b00312
9. Demchuk, Z., Shevchuk, O., Tarnavchyk, I., Kirianchuk, V., Kohut, A., Voronov, S. & Voronov A. (2016). Free Radical Polymerization Behavior of the Vinyl Monomers from Plant Oil Triglycerides. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 4, 6974–6980. doi:10.1021/acssuschemeng.6b01890
10. Mao, X., Chen, W., Huyan, Z., Sherazi, H. & Yu X. (2020). Impact of linolenic acid on oxidative stability of rapeseed oils. *Journal of Food Science and Technology*, 57, 3184–3192. doi:10.1007/s13197-020-04349-x
11. Lim, S. (2018, October) Drivers for high oleics. *Oils & Fats International*, 34(7), 18–20.
12. Odian, G. (2004). *Principles of Polymerization*, 4th ed. New York: Wiley.
13. Barison, A.; da Silva, C. W.; Campos, F. R.; Simonelli, F.; Lenz, C. A. & Ferreira, A. G. (2010). A simple methodology for the determination of fatty acid composition in edible oils through ¹H NMR spectroscopy. *Magn. Reson. Chem.*, 48, 571–659. doi: 10.1002/mrc.2629.

В. Ф. Кір'янчук, З. І. Демчук, А. М. Козут, А. С. Воронов, С. А. Воронов

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

¹Lviv Polytechnic National University, Department of Organic Chemistry, Ukraine

²North Dakota State University, Department of Coating and Polymeric Materials, USA

ACRYLIC PLANT OIL-BASED MONOMERS WITH HIGH CONTENT OF OLEIC ACID ESTERS

New acrylic monomers were obtained via transesterification of olive, canola, and high-oleic soybean oils by N-hydroxyethylacrylamide. The kinetic features of homopolymerization of these monomers were studied and the influence of linoleic (C_{18: 2}) and linolenic (C_{18: 3}) acid esters on the polymerization rate and the molecular weight of homopolymers were compared. It was found that the chain transfer and propagation rate constants increase in monomer's range: olive ($C_M = 0.016$) < high-oleic soybean ($C_M = 0.018$) < canola ($C_M = 0.025$). Features of homopolymerization are associated with varying degrees of unsaturation of fatty acid fragments.

Key words: canola oil; olive oil; high-oleic soybean oil; transesterification; plant oil-based monomers; free radical polymerization.