

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2018.03.095>

УДК 66.095.26-921: 66.095.26-922

**В.Ф. Кір'янчук¹, З.І. Демчук², І.Т. Тарнавчик², К. Кінгслі²,
А.М. Когут¹, О.М. Шевчук¹, С.А. Воронов¹, А.С. Воронов²**

¹ Національний університет "Львівська політехніка"

² Державний університет Північної Дакоти, Фарго, США

E-mail: vasuluna411@ukr.net, stanislav.voronov@gmail.com

Кінетика та механізм реакцій вільнорадикальної полімеризації акрилових мономерів на основі тригліцеридів рослинних олій

Представлено членом-кореспондентом НАН України В.В. Шевченком

*Через реакцію перестерифікації оливкової олії *N*-гідроксіетилакриламідом синтезовано новий акриловий мономер – акрилоїламіноетилолеат ("оливковий" мономер (ОМ)). Структуру ОМ та його гомополімеру підтверджено методами ІЧ та ¹Н ЯМР спектроскопії. Особливістю структури ОМ, на відміну від відомого акрилового мономера на основі тригліцеридів соєвої олії – акрилоїламіноетилсоєату ("соєвий" мономер (СМ)), який має в ацильному фрагменті жирної кислоти два подвійні зв'язки, є наявність лише одного подвійного зв'язку. Це зумовлює в процесі радикальної полімеризації ОМ одночасний перебіг реакцій росту макроланцюга та менш вираженої реакції передачі ланцюга порівняно з СМ, а також формування полі-ОМ з більшою молекулярною масою, ніж полі-СМ. Визначено порядки реакції за мономером та ініціатором, а також кінетичні особливості полімеризації для ОМ та СМ. Встановлено константи кополімеризації (r_1 , r_2) зі стиролом та *Q-e* параметри для ОМ.*

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

В останні роки гідрофобні мономери широко використовуються для одержання фарб, адгезивів, пластифікаторів, покриттів тощо [1]. Такі мономери були синтезовані через взаємодію жирних спиртів з акрилоїлхлоридом [2]. Особливу увагу привертають гідрофобні мономери на основі відновлюваної сировини, зокрема з рослинних олій. Так, *N*-гідроксіалкіламиди та метакрилатні гідрофобні мономери на їх основі були одержані через взаємодію тригліцеридів рослинних олій з аміноспиртами [3]. Через приєднання ліноленової кислоти до гліцидилметакрилату синтезовано гідрофобний метакрилатний мономер [4].

Оригінальний одностадійний метод синтезу акрилового мономера – акрилоїламіноетилсоєату (соєвий мономер (СМ)) через реакцію перестерифікації соєвої олії *N*-гідроксіетилакриламідом запропоновано в роботі [5]. Особливістю структури СМ є наявність у молекулі акрилової групи та двох подвійних зв'язків і, відповідно, алільних (рухомих) атомів водню в ацильному фрагменті жирної кислоти. Тому під час радикальної полімеризації СМ одночасно відбуваються реакції росту макроланцюга та передачі ланцюга за участю рухли-

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

том магнію і відганяли розчинник у вакуумі. Одержували 170 г мономера (вихід – 90 %).

Хімічну структуру синтезованого мономера підтверджували ^1H ЯМР (Bruker, частота 400 МГц) та ІЧ спектроскопією (Thermo Scientific Nicolet 8700) (рис. 2). Мас-спектр мономера було отримано на мас-спектрометрі з високою роздільною здатністю Bruker Daltonics BioTOF.

Гомополімеризація акрилоїламіноетил-олеату. Синтез гомополімеру проводили вільнорадикальною полімеризацією мономера (1 моль/л) в толуолі за наявності ДАК (0,038 моль/л). Реакційну суміш продували аргоном при кімнатній температурі протягом 10 хв і витримували в діапазоні 70–85 °С протягом 4 год. Отриманий гомополімер очищали переосадженням у метанолі та сушили при кімнатній температурі до сталої маси. Середньочислову молекулярну масу (M_n) гомополімеру визначали гель-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 °С, розчинник – тетрагідрофуран).

Кінетичні дослідження гомополімеризації акрилоїламіноетил-олеату. Для визначення порядку реакції за ініціатором проводили полімеризацію з постійною кількістю мономера ($[M] = 1$ моль/л) з різними концентраціями ініціатора ДАК ($[I] = 0,02; 0,03; 0,038; 0,06$ моль/л) при 75 °С. Для кожної концентрації ініціатора визначали швидкість полімеризації (V_p , моль/(л·с)) на прямолінійній ділянці на кривій конверсія – час (до конверсії мономера 10–15 %). Конверсію мономерів визначали гравіметричним методом. Будували залежність $\ln V_p$ від $\ln C[I]$ і визначали тангенс кута нахилу одержаної прямої α , який чисельно дорівнює порядку реакції за ініціатором [6].

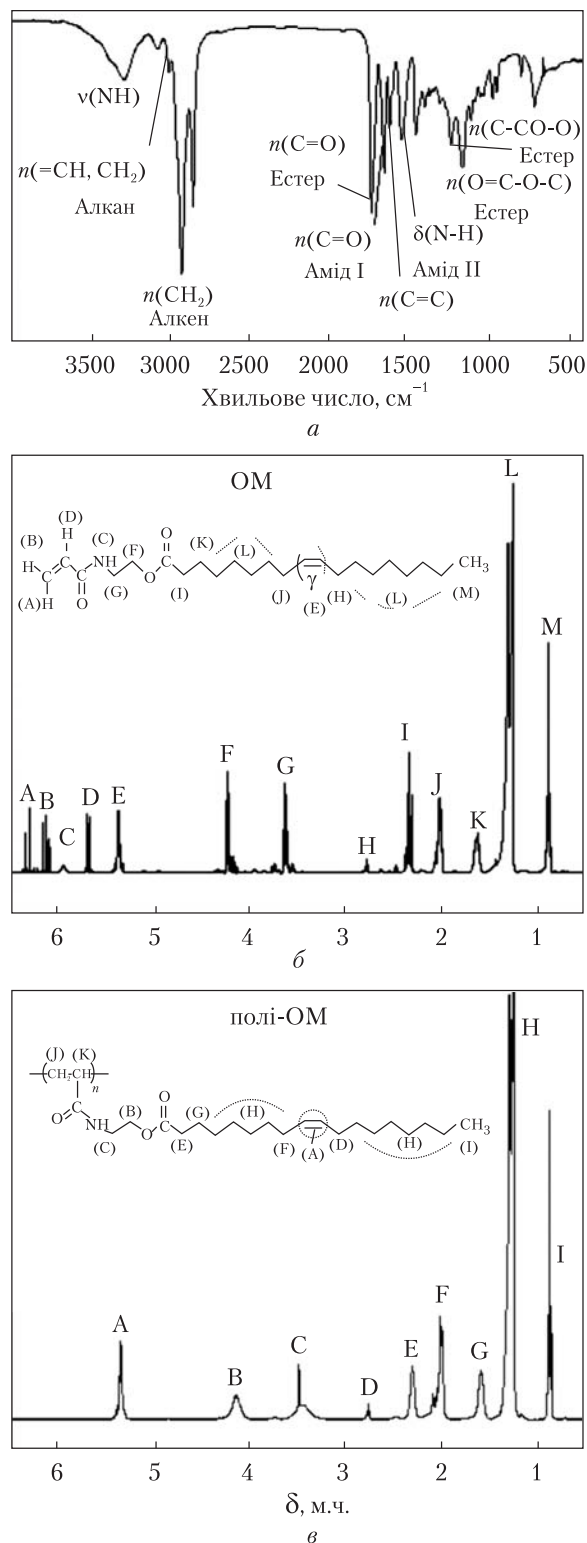


Рис. 2. ІЧ спектр мономера ОМ (а), ^1H ЯМР спектри мономера ОМ (б) та гомополімеру (в) на основі ОМ

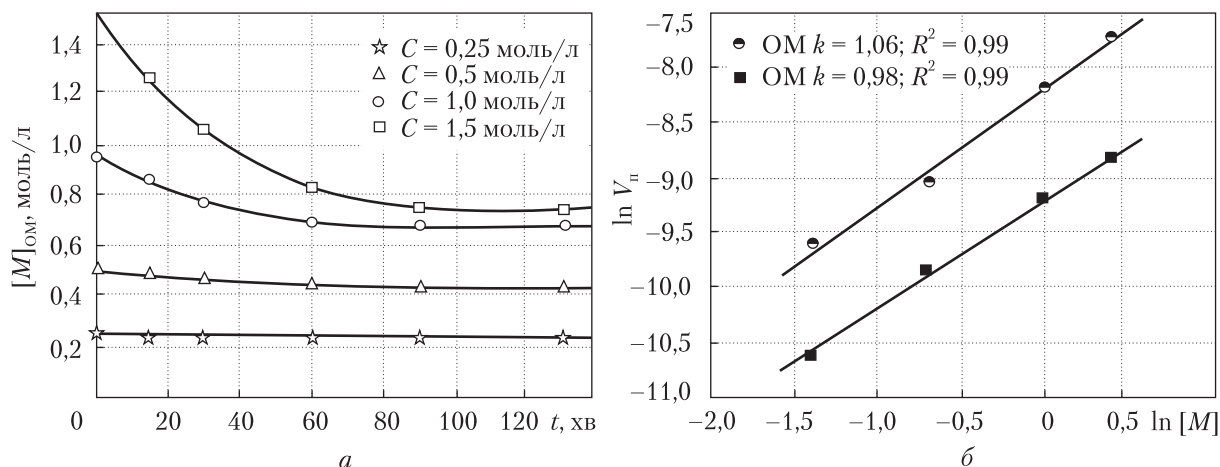


Рис. 3. Кінетика вільнорадикальної полімеризації ОМ, ініційованої ДАК (0,038 моль/л) при 75 °С (а), та залежності швидкості полімеризації від концентрації ОМ і СМ (б)

Для визначення порядку реакції за мономером проводили полімеризацію ОМ у толуолі з постійним сумарним об'ємом мономера та розчинника з різними кількостями мономера ($[M] = 0,25; 0,5; 1,0; 1,5$ моль/л) і постійною концентрацією ініціатора ($[I] = 0,038$ моль/л) в сумарному об'ємі при 75 °С. Для кожної концентрації мономера визначали швидкість полімеризації на прямолінійній ділянці на кривій конверсія — час (до конверсії мономера 10–15 %). Будували залежність $\ln V_p$ від $\ln [M]$ і визначали тангенс кута нахилу одержаної прямої α , який чисельно дорівнює порядку реакції за мономером [6].

Кополімеризація акрилоїламіноетилолеату. Мономер (0,4–2 г), стирол (0,1–0,5 г) та ДАК (0,04 г, 0,038 М) розчиняли у 5 мл толуолу при перемішуванні. Реакційну суміш продували аргоном при кімнатній температурі протягом 10 хв та витримували при 60 °С протягом 2 год. Кополімеризацію проводили до конверсії мономерів 10–15 % (визначали гравіметрично). Отриманий кополімер виділяли та очищали переосадженням в метанол, висушували при кімнатній температурі в струмені азоту до сталої маси. Отримані кополімери ОМ та СМ зі стиролом добре розчинні в дихлорметані, хлороформі, етилацетаті, гептані, толуолі, діоксані та тетрагідрофурані, менш розчинні в ацетоні, диметилформаміді.

Результати та обговорення. З метою дослідження особливостей кінетики та механізму реакцій вільнорадикальної полімеризації акрилоїламіноетилолеату була встановлена його структура методами ^1H ЯМР та ІЧ спектроскопії. Спектри ^1H ЯМР та ІЧ спектроскопії акрилоїламіноетилолеату наведено на рис. 2.

Наявність у ^1H ЯМР спектрі мономера ОМ характерних піків протонів при 6–6,6 м.ч. вказує на присутність акрилоїламідного фрагмента (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 у α -положенні до подвійного зв'язку (алільних воднів), здатних до участі в реакції передачі лацюга. Поява в ІЧ спектрі сильних смуг поглинання NH

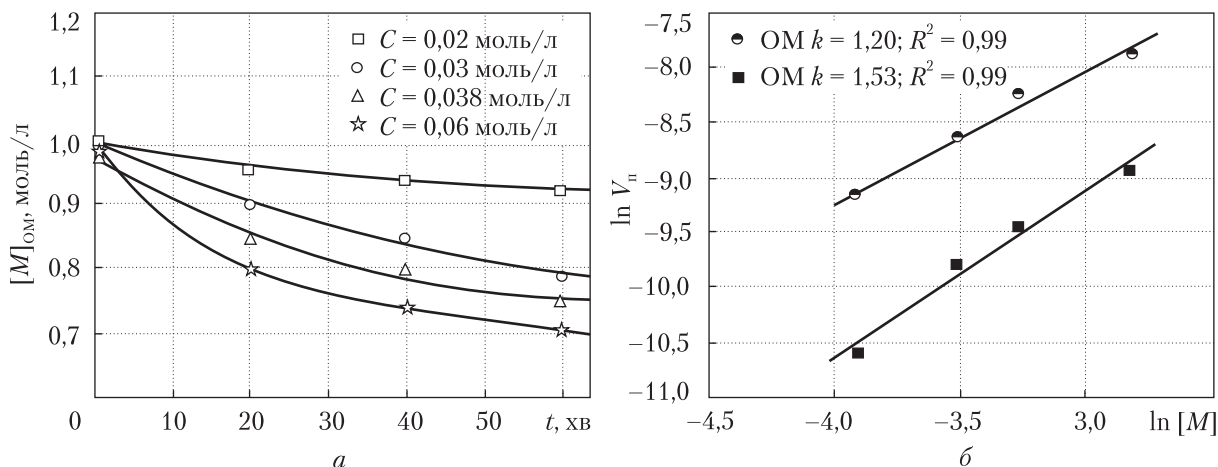


Рис. 4. Кінетика вільнорадикальної полімеризації ОМ (1 моль/л), ініційованої різними концентраціями ДАК при 75 °С (а), та залежності швидкості полімеризації ОМ і СМ від концентрації ініціатора (б)

при 3400–3200 см^{-1} , карбонілу (амід I) при 1670 см^{-1} і NH (амід II) при 1540 см^{-1} свідчить про приєднання ацильного залишку жирної кислоти до фрагментів акриламиду. Смуги поглинання при 1740, 1245 та 1180 см^{-1} підтверджують наявність естерної групи в молекулі ОМ. Смуги поглинання при 1665–1635 см^{-1} підтверджують наявність подвійного вуглець-вуглецевого зв'язку в ацильному залишку жирної кислоти.

Оскільки акрилоїламідний фрагмент забезпечує здатність даного мономера до ланцюгової радикальної полімеризації та формування лінійних макромолекул, то акрилоїламіноетилолеат можна віднести до класичних вінільних мономерів. Водночас наявність алільних воднів у ацильних залишках жирних кислот спричиняє перебіг реакцій передачі ланцюга та автоінгібування процесу. Тобто в реакціях вільнорадикальної полімеризації акрилоїламіноетилолеату, очевидно, одночасно відбуваються два процеси — ріст макроланцюга та передача ланцюга (алільного обриву).

З метою встановлення кінетичних особливостей та механізму реакцій вільнорадикальної гомополімеризації ОМ в порівнянні з гомополімеризацією СМ [7], були досліджені залежності швидкості його вільнорадикальної полімеризації V_p від концентрації мономера $[M]$ та ініціатора $[I]$ і визначені порядки реакції полімеризації за мономером та ініціатором (рис. 3).

Як випливає з рис. 3, швидкість полімеризації прямо пропорційна концентрації ОМ та СМ, тобто порядок реакції за мономерами близький до 1. Для визначення швидкості реакції полімеризації ОМ та порядку за ініціатором полімеризацію проводили з постійною концентрацією мономера ОМ ($[M] = 1$ моль/л) та змінною концентрацією ініціатора процесу ДАК (рис. 4).

Видно, що для ОМ порядок реакції за ініціатором становить 1,20. Відомо, що для СМ порядок реакції за ініціатором дорівнює 1,53. Тобто порядки реакції за ініціатором для ОМ та СМ істотно відхиляються від найбільш характерного для реакції полімеризації вінільних мономерів значення (0,5), яке обумовлене бімолекулярним обривом ланцюгів. Таке відхилення порядків очевидно зумовлене специфічним механізмом реакції гомополімеризації

ОМ та СМ — одночасним перебігом реакцій росту макроланцюга та передачі ланцюга, чого не передбачає основне рівняння швидкості радикальної полімеризації. У випадку гомополімеризації ОМ і СМ швидкість реакції з точки зору формальної кінетики є функцією концентрацій реагуючих речовин (реагентів): (і) взаємодії частини первинних радикалів з акриловою групою мономера та (іі) взаємодії іншої частини первинних радикалів з алільними воднями фрагмента жирної кислоти мономера. Таким чином, у реакції гомополімеризації реагуючі речовини — це взаємодіюча частина первинних радикалів з подвійним (вінільним) зв'язком частини мономера (реакція росту, $E_a \approx 25$ кДж/моль [8], бімолекулярний обрив, порядок за ініціатором 0,5) й інша частина первинних радикалів з іншою частиною мономера, яка зумовлює деградаційну передачу ланцюга та алільний обрив (реакція передачі ланцюга, $E_a \approx 25$ кДж/моль [8], мономолекулярний обрив, автоінгібування, порядок за ініціатором близько 1).

Тоді загальну швидкість полімеризації можна записати у вигляді

$$V_{\text{п}} = k ([M_{-}] [M_1^{\bullet}])^{0,5} ([M_{\text{C-H}}] [M_2^{\bullet}])^1,$$

де $[M_{-}]$ — концентрація мономера, яка бере участь у полімеризації; $[M_1^{\bullet}]$ — концентрація радикалів, які реагують з вінільним зв'язком мономера (ріст ланцюга); $[M_{\text{C-H}}]$ — концентрація мономера, яка бере участь у реакції передачі ланцюга; $[M_2^{\bullet}]$ — концентрація радикалів, які реагують з алільними атомами водню мономера (передача ланцюга).

Очевидно, що під час взаємодії M_1^{\bullet} з мономером M_{-} утворюються радикали M_n^{\bullet} , а у разі взаємодії M_2^{\bullet} з мономером $M_{\text{C-H}}$ утворюються радикали M_{C}^{\bullet} . Радикали M_n^{\bullet} і M_{C}^{\bullet} можна розглядати як реагенти в гомополімеризації ОМ і СМ. Тоді залежність швидкості гомополімеризації від концентрації реагентів описується рівнянням

$$V_{\text{п}} = k [M_n^{\bullet}]^{0,5} [M_{\text{C}}^{\bullet}]^{-1,0} = k [M^{\bullet}]^{-1,5}.$$

Після логарифмування рівняння перетворюється в лінійну залежність $\lg V_{\text{п}}$ від $\lg [M^{\bullet}]$, тобто

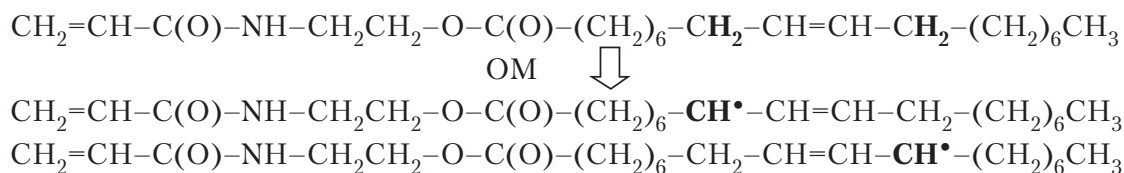
$$\lg V_{\text{п}} = \lg k + 1,5 \lg [M^{\bullet}].$$

Таке рівняння підтверджується одержаними експериментальними даними (див. рис. 4, б) порядку реакції за ініціатором (1,20 для ОМ і 1,53 для СМ). Можна зробити висновок, що для обох досліджених мономерів порядок реакції за ініціатором визначається їх 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 в полімерах на основі ОМ та СМ кількість протонів А (див. рис. 2, в) подвійних зв'язків у фрагментах жирних кислот практично не змінюється порівняно зі структурою самих мономерів (протони Е, див. рис. 2, б) (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. Ці дані переконливо показують, що практично всі подвійні зв'язки у фрагментах жирних кислот у ОМ та СМ зберігаються під час полімеризації.

З використанням ^1H ЯМР спектроскопії було встановлено, що в молекулі СМ міститься в середньому п'ять алільних атомів водню, а в молекулі ОМ — у середньому чотири та-

ких атоми. Утворення стабільних радикалів через "деградаційну передачу ланцюга" для ОМ можна зобразити як



Встановлено, що швидкість процесу гомополімеризації ОМ та СМ визначається хімічною структурою мономера. Для менш ненасиченого ОМ гомополімеризація при 70–80 °С відбувається з більшою швидкістю $(12,2 \div 45,3) \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с), ніж для більш ненасиченого СМ $(4,3 \div 11,3) \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с). При цьому середньочисельна молекулярна маса для гомополімеру на основі ОМ становить 16800–23200, а для полімеру із СМ – 13600–14300. Це пояснюється тим, що константа передачі ланцюга на мономер, яка визначена нами за допомогою залежності швидкості полімеризації від оберненого ступеня полімеризації за методикою [9], становить для ОМ 0,015, тоді як для СМ вона дорівнює 0,026 [7]. Це пояснюється наявністю меншої кількості алільних воднів у структурі ОМ порівняно з СМ і, відповідно, менш істотним впливом реакцій алільного обриву на полімеризацію ОМ.

Відносна активність мономерів r_1 та r_2 для кополімеризації ОМ із стиролом була визначена з миттєвого складу кополімеру (за умов низької конверсії мономера 5–10 %, за допомогою ^1H ЯМР спектроскопії) за методом Файнмана–Росса [10, 11]. З використанням параметрів $Q-e$ для стиролу ($Q = 1$ і $e = -0,8$) [12] 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 було обчислено $Q-e$ параметри для ОМ. Отримані результати показують, що значення Q і e для ОМ та СМ подібні і становлять відповідно: $Q = 0,42 \pm 0,05$; $e = 0,09 \pm 0,08$ та $Q = 0,41 \pm 0,01$; $e = 0,18 \pm 0,06$. Визначені значення $Q-e$ параметрів для ОМ та СМ можуть бути використані для оцінки реакційної здатності комономерів під час синтезу нових кополімерів. Такі кополімери можуть використовуватися як поверхнево-активні речовини, емульгатори, адгезиви, модифікатори міжфазних поверхонь тощо.

Таким чином, через реакцію перестерифікації оливкової олії *N*-гідроксіетилакриламідом синтезовано новий акриловий мономер акрилоїламіноетилолеат (ОМ). Дослідження реакцій вільнорадикальної полімеризації ОМ в порівнянні з мономером на основі соєвої олії (акрилоїламіноетилолеат, СМ) показало, що порядки реакції за ініціатором для ОМ та СМ становлять 1,20 та 1,53, що пояснюється одночасним перебігом реакцій росту макроланцюга та передачі ланцюга. Визначено відносну активність мономерів r_1 та r_2 для кополімеризації ОМ із стиролом та $Q-e$ параметри. 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 визначає реакційну здатність цих мономерів.

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

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Havelka K. O., McCormick C. L. Specialty monomers and polymers: synthesis, properties, and applications. 1st ed. Washington, D.C.: American Chemical Society. 2000. 254 p.
2. Chen F.-B., Bufkin B.G. Crosslinkable emulsion polymers by autoxidation. I. Reactivity ratios. *J. Appl. Polym. Sci.* 1985. **30**, Iss. 12, 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. **48**, Iss. 5. P. 1320–1328. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b00091>
4. Moreno M., Miranda J. I., Goikoetxea M., Barandiaran M. Sustainable polymer latexes based on linoleic acid for coatings applications. *Prog. Org. Coat.* 2014. **77**, Iss. 11. P. 1709–1714.
5. Tarnavchuk I., Popadyuk A., Popadyuk N., Voronov A. Synthesis and free radical copolymerization of a vinyl monomer from soybean oil. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2015. **3**, Iss. 7. P. 1618–1622. doi: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00312>
6. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Ленинград: Химия, 1972. 416 с.
7. Demchuk Z., Shevchuk O., Tarnavchuk 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. **4**, Iss. 12. P. 6974–6980. doi: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01890>
8. Бреслер, С.Е., Ерусалимский Б.Л. Физика и химия макромолекул. Москва, Ленинград: Наука, 1965. 509 с.
9. 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. **31**, Iss.4. P. 994–999. doi: <https://doi.org/10.1021/ma971323r>
10. Odian G. Principles of Polymerization, 4th ed. New York: Wiley, 2004. p. 832.
11. Vilela C., Rua R., Silvestre A.J.D., Gandini A. Polymers and copolymers from fatty acid-based monomers. *Ind. Crops Prod.* 2010. **32**, Iss. 2. P. 97–104.
12. Carraher C. E. Introduction to Polymer Chemistry, 2nd ed. Boca Raton, FL.: Taylor & Francis, 2010. 534 p.

Надійшло до редакції 07.12.2017

REFERENCES

1. Havelka, K. O. & McCormick, C. L. (2000). Specialty monomers and polymers: synthesis, properties, and applications. 1st ed. Washington, D.C.: American Chemical Society.
2. Chen, F. B. & Bufkin, G. (1985). Crosslinkable emulsion polymers by autoxidation. I. Reactivity ratios. *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, Iss. 12, pp. 4571-4582.
3. Yuan, L., Wang, Z., Trenor, N. M. & Tang, C. (2015). Robust amidation transformation of plant oils into fatty derivatives for sustainable monomers and polymers. *Macromolecules*, 48, Iss. 5, pp. 1320-1328. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b00091>
4. Moreno, M., Miranda, J. I., Goikoetxea, M. & Barandiaran, M. (2014). Sustainable polymer latexes based on linoleic acid for coatings applications. *Prog. Org. Coat.*, 77, Iss. 11, pp. 1709-1714.
5. Tarnavchuk, 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, Iss. 7, pp. 1618-1622. doi: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00312>
6. Toropseva, A. M., Belogorodskaya, K. V & Bondarenko, V. M. (1972). Laboratory workshop on chemistry and technology of high-molecular compounds. Leningrad: Khimiya (in Russian).
7. Demchuk, Z., Shevchuk, O., Tarnavchuk, 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, Iss. 12, pp. 6974-6980. doi: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01890>
8. Bresler, S. E. & Erusalimsky, B. L. (1965). Physics and chemistry of macromolecules. Moskwa, Leningrad: Nauka (in Russian).
9. Kukulj, D., Davis, T. P. & Gilbert, R. G. (1998). Chain transfer to monomer in the free-radical polymerizations of methyl methacrylate, styrene, and α -methylstyrene. *Macromolecules*. 31, Iss.4, pp. 994-999. doi: <https://doi.org/10.1021/ma971323r>

10. Odian, G. (1991). Principles of Polymerization. New York: Wiley.
11. Vilela, C., Rua, R., Silvestre, A. J. D. & Gandini, A. (2010). Polymers and copolymers from fatty acid-based monomers. Ind. Crops Prod., 32, Iss. 2, pp. 97-104.
12. Carraher, C. E. (2010). Introduction to polymer chemistry, 2nd ed. Boca Raton, FL: Taylor & Francis.

Received 07.12.2017

*В.Ф. Кирьянчук*¹, *З.И. Демчук*², *И.Т. Тарнавчик*², *К. Кингсли*²,
*А.М. Козут*¹, *А.Н. Шевчук*¹, *С.А. Воронов*¹, *А.С. Воронов*²

¹ Национальный университет "Львовская политехника"

² Государственный университет Северной Дакоты, Фарго, США

E-mail: vasuluna411@ukr.net, stanislav.voronov@gmail.com

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ НА ОСНОВЕ ТРИГЛИЦЕРИДОВ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

С использованием переэстерификации оливкового масла с *N*-гидроксиэтилакриламидом синтезирован новый акриловый мономер — акрилоиламиноэтилолеат ("оливковый" мономер (ОМ)). Структура ОМ и его гомополимера подтверждена методами ИК и ¹H ЯМР спектроскопии. Особенностью структуры ОМ, в отличие от известного акрилового мономера на основе триглицеридов соевого масла — акрилоиламиноэтилсоята ("соевый" мономер (СМ)), который имеет в ацильном фрагменте жирной кислоты две двойные связи, является наличие только одной двойной связи. Это обуславливает при радикальной полимеризации ОМ одновременное протекание реакций роста макроцепи и менее выраженной реакции передачи цепи по сравнению с СМ, а также формирование поли-ОМ с большей молекулярной массой, чем поли-СМ. Определены порядки реакции по мономеру и инициатору, а также кинетические особенности полимеризации ОМ и СМ. Определены константы сополимеризации (r_1, r_2) со стиролом и *Q-e* параметры ОМ.

Ключевые слова: оливковое масло, перестерификация, мономеры из растительных масел, свободнорадикальная полимеризация.

*V.F. Kirianchuk*¹, *Z.I. Demchuk*², *I.T. Tarnavchyk*², *K. Kingsley*²,
*A.M. Kohut*¹, *O.M. Shevchuk*¹, *S.A. Voronov*¹, *A.S. Voronov*²

¹ Lviv Polytechnic National University

² North Dakota State University, Fargo, USA

E-mail: vasuluna411@ukr.net, stanislav.voronov@gmail.com

KINETICS AND MECHANISM OF FREE-RADICAL POLYMERIZATION REACTION OF ACRYLIC MONOMERS BASED ON TRIGLYCERIDES OF PLANT OILS

A new acrylic monomer (acryloylamino)ethyl oleate ("olive" monomer, OM) is synthesized, by using the transesterification of olive oil with *N*-(hydroxyethyl)acrylamide. The structures of OM and its homopolymer are confirmed, by using FTIR and ¹H NMR-spectroscopy. The special feature of the structure of OM is the presence of only one double bond, in contrast to the known acrylic monomer based on the triglycerides of soybean oil, (acryloylamino)ethyl soyate ("soybean monomer", SM), which has two double bonds in the acyl fragment of the fatty acid. In the radical polymerization of OM, this leads to the simultaneous chain growth reaction and a less pronounced chain transfer reaction, as compared with SM, as well as to the formation of poly-OM with a higher molecular weight than poly-SM. The reaction orders with respect to the monomer and the initiator, as well as kinetic peculiarities for the polymerization of OM and SM, are determined. Monomer reactivity ratios (r_1, r_2) for the copolymerization of the newly synthesized olive oil-based acrylic monomer with styrene, as well as the *Q-e* values for OM, are determined.

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