УДК 665.327.3; 541.68

ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ ТА КОПОЛІМЕРИЗАЦІЯ ВІНІЛЬНОГО МОНОМЕРУ НА ОСНОВІ ОЛИВКОВОЇ ОЛІЇ

В. Ф. КІР'ЯНЧУК, аспірант

Національний університет «Львівська політехніка»

З. І. ДЕМЧУК, аспірант,

А. С. ВОРОНОВ, професор

Державний університет Північної Дакоти (США)

А. М. КОГУТ, доктор хімічних наук, доцент,

С. А. ВОРОНОВ, доктор хімічних наук, професор

Національний університет «Львівська політехніка»

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

<https://doi.org/10.31548/bio2018.03.014>

Із застосуванням реакції перестерифікації оливкової олії N гідроксиетилакриламідом синтезовано акриловий мономер – акрилоїламіно-етилолеат. Хімічна структура нового мономера підтверджена методом ¹H ЯМР-спектроскопії. В умовах мініе-мультисійної кополімеризації одержані латекси кополімерів акрилоїламіноетилолеату з метилметакрилатом та стиролом. Присутність фрагментів акрилоїламіноетилолеату в макромолекулах латексних полімерів надає їм гнучкості, збільшує гідрофобність латексних плівок та підвищує водостійкість. Збільшення вмісту фрагментів акрилоїламіноетилолеату в макромолекулах забезпечує наявність пластифікаційного ефекту і відповідне зниження температури склування латексних кополімерів, що дозволяє одержувати гнучкі полімерні покриття з регульованими фізико-механічними властивостями.

Ключові слова: відновлювальна сировина, оливкова олія, рослинний мономер, латекси, пластифікація, гідрофобні покриття

Актуальність. Протягом останніх двох десятиліть значно зріс інтерес до біоресурсів. Відновлювальна сировина, головним чином рослинні олії, стала широко використовуватись для синтезу нових мономерів та полімерних матеріалів, завдяки їх доступності, біодеградабельності та низькій вартості. Це надає унікальні можливості для одержання оздоблювальних матеріалів для інтер'єрів житлових будинків, офісів та меблів. Часткова заміна синтетичної сировини на відновлювальну дозволяє отримати плат-

форму для створення спеціальних полімерів/композитів з широким спектром властивостей, у тому числі біосумісності. Рослинні олії, які мають у складі тригліцериди жирних кислот, є доступною сировиною для різних галузей хімічних технологій, зокрема, для створення гідрофобних мономерів. Гідрофобні мономери на основі рослинних олій можуть використовуватись у виробництві водостійких полімерних покриттів, пластифікаторів, фарб, адгезивів тощо. Таким чином, синтез із рослинних олій нових

мономерів, які мають унікальні властивості (біосумісність, гідрофобність, здатність до надання ефекту внутрішньої пластифікації полімерів), є актуальною проблемою сучасних досліджень у полімерній хімії.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Аналіз сучасних публікацій показав, що особливу увагу дослідників привертають гідрофобні мономери на основі відновлювальної сировини, зокрема рослинних олій [1]. Широкий асортимент олій дозволяє задовільнити потреби сучасної промисловості, зокрема переробку полімерних матеріалів завдяки створенню нового типу пластифікаторів, які забезпечують внутрішньо-молекулярну пластифікацію полімерів [2]. Гідрофобні мономери широко застосовуються в будівельній промисловості для одержання вискоєфективних водостійких захисних покриттів. Взаємодією тригліцеридів рослинних олій з аміноспиртами одержані N-гідроксиалкіламіди та гідрофобні метакрилатні мономери [3]. Нещодавно синтезовано гідрофобний метакрилатний мономер, через приєднання ліноленової кислоти до гліцидилметакрилату [4]. У нашій групі розроблено одностадійний метод синтезу вінільного мономеру акрилоїламіноетилсоєту через реакцію перестерифікації N-гідроксиетилакриламідом тригліцеридів соєвої олії [5]. Вільнорадикальна кополімеризація водних дисперсій мономерів є відомим, доступним та ефективним способом синтезу різних макромолекул з необхідними властивостями. Показано, що найзручнішим і найефективнішим методом одержання кополімерів на основі гідрофобних мономерів є мініемульсійна полімеризація, яка дозволяє синтезувати латексні кополімери та плівкоутворювачі на їх основі з регульованими фізико-механічними властивостями [6].

Мета дослідження – синтез мономеру на основі тригліцеридів оливкової олії – акрилоїламіноетилолеату, дослідження

його мініемульсійної кополімеризації і фізико-механічних властивостей латексних плівок на основі кополімерів.

Матеріали і методи досліджень. Оливкова олія (Bertolli, Houston, TX), N-гідроксиетилакриламід (HEAAm; TCI America), додецилсульфат натрію (SDS, VWR, Solon, OH) та динітрил азо-біс-ізомасляної кислоти (ДАК, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO) використовували без додаткової очистки і зберігали у холодильнику при низькій температурі. Стирол (Ст) та метилметакрилат (ММА) (99 %, Alfa Aesar, Heysham, England) переганяли перед використанням.

Акрилоїламіноетилолеат синтезували з використанням реакції перестерифікації тригліцеридів оливкової олії N-гідроксиетилакриламідом у присутності каталітичної кількості гідроксиду натрію за методом [5].

Латекси на основі рослинних мономерів синтезували шляхом мініемульсійної кополімеризації з метилметакрилатом та стиролом згідно [6].

Хімічну структуру синтезованого мономеру підтверджували ^1H ЯМР спектроскопією (Bruker, частота 400 МГц). Середньо-чисельну молекулярну масу (M_n) кополімерів визначали гел-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). Уміст сухого залишку латексу визначали гравіметрично. Температуру склування латексу визначали диференційною скануючою калориметрією ДСК (калориметр TA Instruments Q1000) в режимах нагрів / охолодження / нагрів (-40°C / 150°C) з продуванням сухим азотом через зразок при швидкості потоку 50 мл/хв. Швидкість нагрівання/охолодження зразків - 10-20°C / хв.

Латексні плівки утворювали шляхом нанесення латексу на чисту скляну підкладку з використанням прорізання стрічки товщиною 8 міліметрів та витримуючи при підвищеній температурі протягом 3-5 годин. Отримані плівки відшаровували від підкладки після затвердіння. Для оцінки механічних властивостей на розтяг, латексні плівки були протестовані з використанням Instron 2710-004 (максимальне навантаження 500 Н). Зразки плівки мали прямокутну форму (довжина – 25 мм, ширина – 5 мм). Товщина плівок вимірювалася перед кожним випробуванням. Механічні властивості латексних матеріалів характеризували динамічним механічним аналізом (TA Instruments Q800). Контактні кути змочування водою вимірювали за допомогою аналізатора контактного кута змочування та поверхневої енергії FTA 125.

Результати досліджень та їх обговорення. Особливістю синтезу мономерів на основі рослинних олій за методом [5], є застосування, як реагенту, N-гідроксиетилакриламід у реакції перестерифікації тригліцеридів рослинних олій (Рис. 1).

Очевидно, що N-гідроксиетилакриламід 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. У процесі алкоголізу (перестерифікації) відбувається обмін

залишками між тригліцеридом і N-гідроксиетилакриламідом з утворенням відповідних мономерів. 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. Тоді реакцію перестерифікації (алкоголізу) для тригліцериду оливкової олії з залишками кислот: олеїнова-олеїнова-олеїнова, можна записати згідно теорії Ганстоуна наступним чином (Рис. 2).

Аналогічно може бути записана реакція перестерифікації для тригліцеридів оливкової олії з залишками кислот: пальмітинова – олеїнова-олеїнова, олеїнова – олеїнова – лінолева, пальмітинова – олеїнова – лінолева, стеаринова – олеїнова – олеїнова, з утворенням суміші відповідних мономерів. Як відомо, склад кожної олії відрізняється, в залежності від типу сировини. Тому наступним важливим кроком було встановити вміст залишків жирних кислот у тригліцеридах комерційної оливкової олії, яка використовувалася для синтезу у цій роботі. Вміст фрагментів жирних кислот в олії визначали з інтегральних інтенсивностей піків від характерних сигналів протонів кожного жирного ацильного залишку і фрагментів гліцерину в ^1H ЯМР спектрі (Рис. 3А) [7].

Жирні кислоти у складі тригліцеридів оливкової олії	
R	— $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ стеаринова
	— $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ пальмітинова
	— $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ олеїнова
	— $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ лінолева
	— $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ ліноленова

Рис. 1. Схема синтезу мономеру на основі оливкової олії через реакцію перестерифікації, де R – фрагменти жирних кислот

Рис. 2. Схема перестерифікації тригліцериду оливкової олії з залишками кислот: олеїно-ва-олеїнова-олеїнова

Визначений вміст фрагментів представлений у Таблиці 1. Отримані дані задовільно погоджуються з літературними даними, отриманими за допомогою газ-хроматографії оливкової олії [8].

З метою досягнення повної перестерифікації тригліцеридів синтез проводили із надлишком N-гідроксиетилакриламідом. Було встановлено, що в середовищі полярного розчинника тетрагідрофурану, вдалося отримати найвищий вихід кінцевого продукту (мономеру) – 94-96 %. Побічний продукт реакції (гліцерин) та надлишок N-гідроксиетилакриламідом відмивали 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 акрилоїламіноетилолеату є 2,6-дитретбу-

тил-п-крезол - 0,05 - 0,1 % мас. від кількості мономеру.

У подальшому, визначили вміст залишків жирних кислот у суміші мономерів, які одержані після перестерифікації оливкової олії N-гідроксиетилакриламідом, через розрачування співвідношення інтегральних інтенсивностей сигналів протонів у ПМР спектрах комерційної олії (Рис. 3А) та отриманої суміші мономерів (Рис. 3Б). Так, згідно даних ¹H ЯМР-спектроскопії після перестерифікації оливкової олії, мономерна суміш складається із: насичених ацильних залишків жирних кислот (C_{18:0}) – 10,56 % (стеаринова та пальмітинова); ацильних залишків з фрагментами олеїнової кислоти (C_{18:1}) – 82,11 %; ацильних залишків з фрагментами лінолевої кислоти (C_{18:2}) – 6,6 %; ацильних залишків з фрагментами ліноленової кислоти (C_{18:3}) – 0,73 %.

Рис. 3. ¹H ЯМР спектр оливкової олії (А) та мономеру на її основі (Б)

1. Вміст фрагментів жирних кислот у олії.

Фрагменти жирних кислот	Сигнали (протони)	Коефіцієнт корекції поля		Вміст фрагментів жирних кислот в олії, %	
			%	Розрахований	у літературі
C18:3 (E)	0,95-1,05 м.ч. (-CH ₃)	2H/9H	22,2	0,73	менше 1 %
C18:2 (A)	2,75-2,85 м.ч. (-CH=CH-CH ₂ -CH=CH-)	2H/6H	33,3	8,06 - 2·0,73 = 6,6	3,5-21
C18:1 (C)	1,97-2,11 м.ч. (-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -)	2H/12H	16,7	87,56-(0,73+6,6)= =80,23	55-83 %
Вміст насичених жирних кислот :				100-(0,73+6,6+80,23)= =12,44	1-20 %

Таким чином, домінуючою складовою суміші мономерів є акрилоїламіноетилолеат (ОМ) – мономер із залишками олеїнової кислоти (82,11 %). ¹H ЯМР-спектр акрилоїламіноетилолеату наведено на Рис. 3Б, 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 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 -положенні до подвійного зв'язку (алільних воднів), здатних до участі в реакції передачі ланцюга та утворення малоактивних радикалів.

Для характеристики акрилоїламіноетилолеату були визначені його фізико-хімічні константи. Ступінь ненасиченості визначали через йодне число мономеру, яке є більшим (110 г/100 г) у порівнянні з значенням для олії (90 г/100 г). Це пояснюється наявністю подвійного зв'язку у акрилоїламідному фрагменті. Низька розчинність ОМ у воді ($9,2 \times 10^{-4}\%$) вказує на його високу гідрофобність. Проведені

дослідження гомополімеризації ОМ (при 70 - 85°C, ініціатор – ДАК 0,038 моль/л, розчинник – толуол) показали, що вона протікає зі швидкістю $1,224,53 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·с), при цьому середньо-чисельна молярна маса становить 16800-23200 г/моль.

В подальшому, було синтезовано латекси на основі сумішей ОМ із ММА та Ст з використанням мініеमुльсійної кополімеризації. Отримані латекси містять сухий залишок у кількості 22-40 %, конверсія мономерів складає 80-95 % (Табл. 2). Аналіз даних температури склування кополімерів – T_c (Табл. 2), показує, що присутність фрагментів ОМ в латексних кополімерах приводить до її зменшення. Внаслідок ефекту внутрішньо-молекулярної пластифікації (через наявність ненасичених фрагментів ОМ), синтезовані латексні кополімери стають більш гнучкими, у порівнянні із гомополімерами полі(метил метакрилату) ($T_c = 105^\circ\text{C}$) та полі(стиролу) ($T_c = 100^\circ\text{C}$). Відомо, що всі структурні зміни, які приводять до збільшення гнучкості макромолекул одночасно сприяють зниженню T_c . Внутрішньо-молекулярна пластифікація кополімерів здійснюється через включення в полімерний ланцюг ланок ОМ з довгими ацилами жирних кислот у вигляді бокових відгалужень, які розташовуються вздовж основного макроланцюга і, так би мовити, «розсовують» макромолекули в полімерній матриці, збільшуючи відстань між ними.

3. Механічні властивості латексних плівок на основі кополімерів ОМ з ММА та СТ

Комономер	W, %мас.	E, МПа	σ , МПа	ϵ_b , %	Міцність $\times 10^{-4}$, Дж/м ³
ММА	20	420	1,4	0,7	1,8
	40	131	3,3	243	180
СТ	25	710	8,8	4	15
	40	290	4,4	24	25
	50	92	3,3	245	130
	60	2,1	2,3	275	170

*W - вміст ОМ у суміші, E - модуль Юнга, σ - міцність на розрив, ϵ_b - відносний розтяг при розриві.

З таблиці 2 видно, що молекулярні маси отриманих латексних кополімерів зменшуються зі збільшенням вмісту ОМ у вихідній мономерній суміші. Це пояснюється впливом деградаційної передачі ланцюга на фрагменти мономеру (алільний обрив), через наявність алільних атомів водню в ацилах жирних кислот ОМ [5].

Як відомо, пластифікація полімеру приводить до зниження його модуля пружності (модуля Юнга), збільшення еластичності та відносного розтягу полімеру при розриві. Відносний розтяг при розриві – це оцінка гнучкості плівки, що визначається як здатність плівки деформуватися перед розривом. Механічні властивості одержаних латексних плівок суттєво змінюються при включенні ланок ОМ в полімерний ланцюг (табл. 3). Модуль Юнга для латексних полімерних плівок зменшується зі збільшенням вмісту оливкового мономеру в латексному полімері. При цьому спостерігається збільшення відносного розтягу при розриві досліджуваних латексних плівок. Ці дані підтверджують ефект внутрішньо-молекулярної пластифікації фрагментів ОМ у кополімері. Таким чином, введення ланок ОМ у макромолекули перетворює жорсткий полімерний матеріал на гнучкий плівкоутворюючий.

Разом з тим, окрім покращення механічних властивостей латексних плівок, фрагменти рослинних олій підвищують водостійкість плівок (покриттів), виготовлених з латексів, через надання їм гідрофобності.

Для визначення ступеня гідрофобності, вимірювали контактні кути змочування поверхні покриття водою покриттів з вмістом 40 % мас. ОМ у кополімері. Кут змочування покриття водою зростає з 68° (для ПММА) до 80° (для 40 % мас. ОМ). Це вказує на те, що наявність ланок ОМ у кополімерах з ММА знижує поверхневу енергію латексних покриттів, тобто підвищує їх гідрофобність.

Висновки і перспективи. Синтезовано мономер на основі оливкової олії – акрилоїламіноетилолеат та визначено його фізико-хімічні характеристики. Хімічну структуру мономеру підтверджено методом ¹H ЯМР-спектроскопії. В умовах мініеमुльсійної кополімеризації одержані латекси кополімерів акрилоїламіноетилолеату з метилметакрилатом та стиролом. Збільшення вмісту фрагментів акрилоїламіноетилолеату у латексних полімерах забезпечує наявність пластифікаційного ефекту, що підтверджується зниженням температури склування латексних кополімерів. У разі збільшення вмісту ланок рослинного мономеру у латексному полімері спостерігається зменшення модуля Юнга та збільшення відносного розтягу при розриві, що підтверджує наявність ефекту внутрішньо-молекулярної пластифікації. Показано, що наявність ланок ОМ у латексних кополімерах збільшує гідрофобність латексних плівок та підвищує їх водостійкість.

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

References

1. Mirna, A. Mosiewicki, Mirta, I. Aranguren. (2010). A short review on novel biocomposites based on plant oil precursors. *European Polymer Journal*. 49, 1243–1256.
2. Xia, Y., Larock, RC. (2010). Vegetable oil-based polymeric materials: synthesis, properties, and applications. *Green Chemistry*. 12 (11), 1893–909.
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, 1320–1328.
4. Moreno, M., Miranda, J. I., Goikoetxea, M., Barandiaran, M. (2014). Sustainable polymer latexes based on linoleic acid for coatings applications. *Progress in Organic Coatings*. 77, 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 Chemistry & Engineering*. 3, 1618–1622.
6. Demchuk, Z., Shevchuk, O., Tarnavchuk, I., Kirianchuk, V., Lorensen, M., Kohut, A., Voronov, S., Voronov, A. (2016). Free Radical Copolymerization Behavior of Plant Oil-Based Vinyl Monomers and Their Feasibility in Latex Synthesis. *ACS Omega*. 1, 1374–1382.
7. Barison, A., Silva, C., Campos, F., Simonelli, F., Lenz, C., Ferreira, A. (2010). A simple methodology for the determination of fatty acid composition in edible oils through ¹H NMR spectroscopy. *Magnetic Resonance in Chemistry*. 48 (8), 571–659.
8. Boskou, D. (2006). *Olive Oil Chemistry and Technology*, 2nd Edition. New York. AOCS Publishing, 288.

SUMMARY

V. F. Kirianchuk, Z. I. Demchuk, A. S. Voronov, A. M. Kohut, S. A. Voronov. *Features of synthesis and copolymerization of vinyl monomer based on olive oil // Biological Resources and Nature Managment.* – 2018. – 10, №3–4. – P.113–119. <https://doi.org/10.31548/bio2018.03.014>

Using the reaction of transesterification of olive oil with N-hydroxyethyl acrylamide, an acrylic monomer, (acryloylamino)ethyl oleate, was synthesized. The chemical structure of the new monomer was confirmed by ¹H NMR spectroscopy. Through the miniemulsion copolymerization, latex copolymers of (acryloylamino)ethyl oleate with methyl methacrylate and styrene were obtained. The presence of the (acryloylamino)ethyl oleate fragments in the latex polymer macromolecules provides them with flexibility, increasing the hydrophobicity and water resistance of the latex films. An increase of the content of fragments of (acryloylamino)ethyl oleate in the macromolecules ensures the appearance of plasticizing effect and a decrease of the glass transition temperature of the latex copolymers, which enables the formation of flexible polymer coatings with controlled physico-mechanical properties.

Keywords: renewable materials, olive oil, plant oil-based monomer, latexes, plasticizing, hydrophobic coatings

АННОТАЦІЯ

В. Ф. Кір'ячук, З. І. Демчук, А. С. Воронов, А. М. Козут, С. А. Воронов. *Особенности синтеза и сополимеризации винильного мономера на основе оливкового масла // Биоресурсы и природопользование.* – 2018. – 10, №3–4. – С.113–119. <https://doi.org/10.31548/bio2018.03.014>

С применением реакции перэстерификации оливкового масла N гидроксиптилакриламидом синтезирован акриловый мономер – акрилоил-аминоэтилолеат. Химическая структура нового мономера подтверждена методом ¹H ЯМР-спектроскопии. В условиях миниэмульсионной сополимеризации полученные латексы сополимеров акрилоиламиноэтилолеата с метилметакрилатом и стиролом. Присутствие фрагментов акрилоиламиноэтилолеата в макромолекулах латексных полимеров придает им гибкость, увеличивает гидрофобность латексных пленок и повышает водостойкость. Увеличение содержания фрагментов акрилоиламиноэтилолеата в макромолекулах обеспечивает наличие пластификационного эффекта и снижение температуры стеклования латексных сополимеров, что позволяет получать гибкие полимерные покрытия с требуемыми физико-механическими свойствами.

Ключевые слова: возобновляемое сырье, оливковое масло, растительный мономер, латекс, пластификация, гидрофобные покрытия