

УДК 66.091.3+66.347.8+66.095.26

В.Ф. Кір'ячук^а, *З.І. Демчук*^б, *Б.С. Домніч*^а, *А.М. Когут*^а, *О.Г. Будішевська*^а,
А.С. Воронов^б, *С.А. Воронов*^а

СИНТЕЗ І ДОСЛІДЖЕННЯ МОНОМЕРУ З ВИСОКООЛЕЇНОВОЇ СОНЯШНИКОВОЇ ОЛІЇ ТА ЙОГО ПОЛІМЕРУ

^а Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, Україна

^б Державний університет Північної Дакоти, м. Фарго, Північна Дакота, США

Проблеми вичерпання запасів горючих корисних копалин і погіршення екологічного стану навколишнього середовища стимулюють активний пошук поновлюваної сировини для синтезу мономерів і полімерів. Перспективним ресурсом для синтезу таких полімерів є численний асортимент рослинних олій. Нами синтезовано мономер перестерифікацією тригліцеридів високоолеїнової соняшникової олії N-гідроксиетилакриламідом. Результати інфрачервоної та протонної магнітно-резонансної спектроскопії підтверджують наявність у його молекулі акрилоїламідного фрагменту та ацилу олеїнової кислоти. При радикальній полімеризації у розчині толуену (75°C, ініціатор – динітрil азобісізомаєляної кислоти) утворюються його гомополімери з середньчисловою молекулярною масою $(19-21) \cdot 10^3$ г/моль. Мініемальною полімеризацією були одержані стабільні латекси (середньчислова молекулярна маса латексного полімеру $33 \cdot 10^3$ г/моль). Передбачається, що синтезований мономер може кополімеризуватися з комерційними мономерами з утворенням кополімерів для одержання гідрофобних покриттів з регульованими фізико-механічними властивостями, адгезивів, поверхнево-активних речовин, компонентів косметичних засобів, тощо.

Ключові слова: поновлювальна сировина, рослинна олія, високоолеїнова соняшникова олія, мономер з рослинної олії, вільнорадикальна полімеризація.

DOI: 10.32434/0321-4095-2020-130-3-88-95

Вступ

Проблема вичерпання джерел нафтохімічної сировини набула світового рівня і ускладнюється не лише економічними, але й екологічними та політичними чинниками [1]. Разом з тим, синтетичні полімери і досі є одними з найбільш використовуваних матеріалів щоденного вжитку. Екологічний аналіз навколишнього середовища показує, що величезні кількості пластикових відходів містяться у навколишньому середовищі, а їх вклад у постійно зростаючу кількість твердих відходів є значною екологічною загрозою [2]. Тому надзвичайно актуальним завданням для хіміків-синтетиків є пошук поновлюваної сировини як альтернативи сировині нафтохімічного походження. Завдяки великому асортименту олій, різноманітним їх складу, практично невичерпними і поновлюваними ресурсами вони є цікавим об'єктом дослідження

як поновлювана сировина.

Загальне виробництво рослинних олій у світі в 2002 році становило понад 110 млн. тонн, з яких близько 15% використовуються як сировина для синтезу нових хімічних сполук і матеріалів [1]. Відомо, що протягом останніх 15 років Україна стала найбільшим виробником та експортером соняшникової олії (експорт 5,4 млн т у сезоні 2017/18 рр.) [3]. Наявність олій або їх похідних (вищих жирних кислот) у різних складах полімерних матеріалів покращує оптичні (блиск), фізичні (гнучкість, адгезія) [4,5] та хімічні властивості (стійкість до дії води та хімічних речовин) [6]. Нещодавно розроблено новий метод синтезу вінільних мономерів на основі соєвої, оливкової, лляної та інших олій, через пряму перестерифікацію рослинних олій N-гідроксиетилакриламідом [7–9]. Здатність таких мономерів до реакцій вільнорадикальної

(ко)полімеризації підтверджена та продемонстрована у дослідженнях [8,10,11]. Показано, що конверсія, швидкість полімеризації та величина молекулярної маси полімерів залежать від ступеня ненасиченості таких мономерів [8,10].

Разом з тим, популяризація здорового харчування у розвинених країнах і потреба світової жирно-олійної промисловості у нових видах олій, які мають необхідні якості, стали першочерговими причинами розвитку галузі виробництва високоолеїнової соняшникової олії [12]. В Україні традиційними методами селекції виведено високоолеїновий соняшник, де генетичний потенціал за вмістом олеїнової кислоти є найвищим серед усіх олійних культур, а саме, до 98% [12]. Олія, що виготовлена з високоолеїнового соняшнику, має низку корисних властивостей та може конкурувати з оливковою олією [3]. Високоолеїнова соняшникова і відома оливкова олії мають подібний жирнокислотний склад, зокрема, близький вміст олеїнової кислоти, на відміну від звичайної соняшникової олії [12]. При цьому, термін зберігання високоолеїнової соняшникової олії та її похідних у чотири рази довший, ніж у звичайної олії. Аналіз літератури показує, що використання високоолеїнової соняшникової олії (вміст олеїнової кислоти до 98%) є доцільним для синтезу мономерів і полімерів на їх основі для подальшого їх застосування у хімічній та інших галузях промисловості.

Метою даної роботи є синтез мономеру на основі високоолеїнової соняшникової олії українського виробництва, визначення його основних фізико-хімічних характеристик, дослідження його вільнорадикальної полімеризації та структури гомополімеру.

Експериментальна частина

Високоолеїнову соняшникову олію (ТМ «DANKEN», Україна) та N-гідроксиетилакриламід (TCI America) використано без додаткового очищення. Динітрил азо-біс-ізомасляної кислоти (ДАК, Sigma-Aldrich, США) очищали перекристалізацією з метанолу. Толуен (Sigma-Aldrich) переганяли перед використанням. Інші розчинники та хімікати, чисті для аналізу або кращої якості, використовували без додаткового очищення.

Синтез мономеру

Мономер на основі української високоолеїнової соняшникової олії одержували з використанням методик, описаних раніше в роботах [8,9]. Мономер одержували перестерифікацією високоолеїнової соняшникової олії

N-гідроксиетилакриламідом (мольне співвідношення N-гідроксиетилакриламід:три гліцерид дорівнює 5,9:1) в тетрагідрофурані. В реакційну суміш за температури 40–45°C при перемішуванні додавали каталітичну кількість луку (1 мас.%) і витримували до повної гомогенізації. Після цього реакційну суміш розбавляли метиленом хлористим і 4–5 разів промивали 5%-ним водним розчином NaCl. Після промивання продукт осушували безводним сульфатом магнію і відганяли розчинник у вакуумі. Вихід мономеру близько 90%.

Гомополімеризація мономеру на основі високоолеїнової соняшникової олії

Синтез гомополімеру здійснювали вільнорадикальною полімеризацією мономеру (1 моль/л) в толуені з використанням як ініціатора ДАК (0,038 моль/л) згідно з методикою [8]. Реакційну суміш продували аргоном за кімнатної температури протягом 10 хв і витримували за температури 75°C протягом 8 год. Одержаний гомополімер очищували переосадженням у метанол (1:9) та сушили за кімнатної температури до сталої маси.

Мініемульсійну полімеризацію мономеру на основі високоолеїнової соняшникової олії виконували за методикою [10].

Характеристика мономеру та його полімерів

Структуру високоолеїнової соняшникової олії, синтезованих мономеру та полімеру на її основі підтверджували ¹H ЯМР спектроскопією (Bruker, частота 400 МГц) та ІЧ спектроскопією (Thermo Scientific Nicolet 8700). Середньочислову молекулярну масу 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°C, розчинник – тетрагідрофуран). Розмір латексних частинок визначали за допомогою субмікронного аналізатора розміру часток (PSS NICOMP Particle Sizing System), використовуючи монохроматичне світло з довжиною хвилі приблизно 250 нм при температурі 25°C.

Термогравіметричний аналіз (ТГА) виконували на дериватографі Q500 (TA Instruments) в інтервалі температур 20–750°C при швидкості нагрівання 10°C/хв у повітрі.

Теплофізичні дослідження полімеру на основі високоолеїнової соняшникової олії здійснювали методом диференційної сканувальної калориметрії (ДСК) на приладі Q2000 TA instrument в інтервалі температур –150...150°C при швид-

кості нагрівання 10°C/хв в атмосфері азоту при швидкості потоку 50 мл/хв.

Гідрофобність покриттів на основі латексних полімерів з мономеру з високоолеїнової соняшникової олії підтверджували шляхом вимірювання контактного кута змочування водою за допомогою аналізатора контактного кута змочування та поверхневої енергії FTA 125.

Результати та обговорення

Для досягнення поставленої мети досліджень з асортименту олій, їх складу та властивостей, як вихідну сировину було обрано комерційну високоолеїнову соняшникову олію українського виробництва ТМ «DANKEN», яка має високий генетичний потенціал за вмістом олеїнової кислоти. Як відомо, склад кожної олії відрізняється, залежно від природних умов, типу сировини та інших чинників, тому було визначено жирно-кислотний склад олії, що використовували для синтезу. Склад тригліцеридів високоолеїнової соняшникової олії розраховували

з використанням її ПМР-спектра (рис. 1). Жирнокислотний склад визначали через співвідношення інтегральних інтенсивностей сигналів, характерних для кожного ацилу жирної кислоти і одного з воднів у гліцеролі (зокрема, сигнали при 4,12 і 4,27 м.ч., що не перекриваються у спектрі). Значення хімічного зсуву для різних атомів водню в ацилах жирних кислот загальновідомі (1,0 м.ч. -CH=CH-CH₂-CH₃ (E), 2,1 м.ч. -CH=CH-CH₂-CH₂- (C), 2,75 м.ч. -CH=CH-CH₂-CH=CH- (A)). Розрахунок інтегральних інтенсивностей піків у спектрі олії показав, що вміст залишків становить:

- залишки ліноленової кислоти - 0,9%;
- залишки лінолевої кислоти - 5,1%;
- залишки олеїнової кислоти - 86,8%;
- залишки насичених кислот - 7,3%.

Для досягнення повної перестерифікації тригліцеридів синтез мономеру на основі високоолеїнової соняшникової олії виконували з надлишком N-гідроксиетилакриламідом (мольне

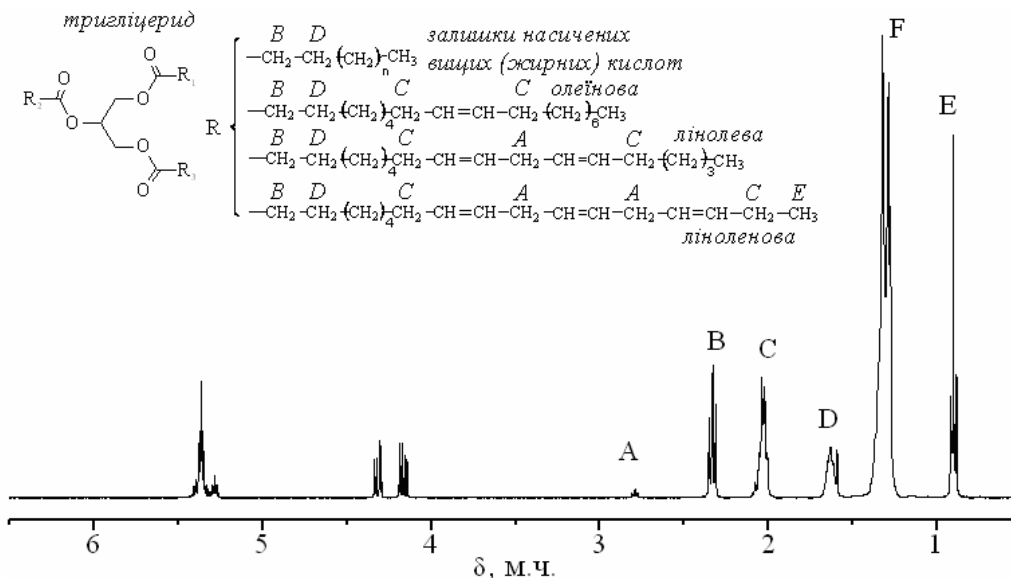


Рис. 1. ПМР спектр високоолеїнової соняшникової олії ТМ «DANKEN»

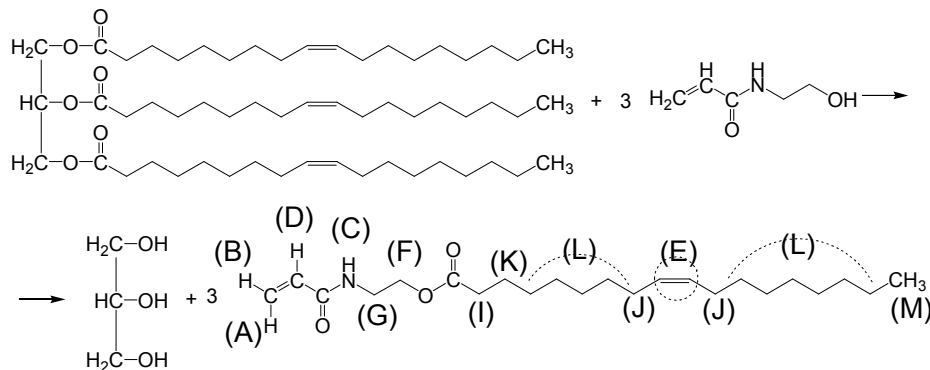


Рис. 2. Схема синтезу мономеру на основі високоолеїнової соняшникової олії

співвідношення N-гідроксиетилакриламід:тригліцерид дорівнювало 5,9:1) (рис. 2). Побічний продукт реакції (гліцерол) та надлишок N-гідроксиетилакриламід екстрагували з кінцевої реакційної суміші 5%-вим водним розчином NaCl. При цьому одержаний мономер залишався в органічній (ліпофільній) фазі, оскільки має дуже низьку розчинність у воді.

Структуру одержаного мономера підтверджували методами ПМР та ІЧ-спектроскопії. З результатів ІЧ- та ПМР-спектрів мономера (рис. 3 та 4,А, відповідно) можна зробити висновок, що його молекули містять акрилоїламідний фрагмент, що обумовлює участь синтезованого мономера у реакціях ланцюгової вільнорадикальної (ко)полімеризації, завдяки наявності винільного зв'язку.

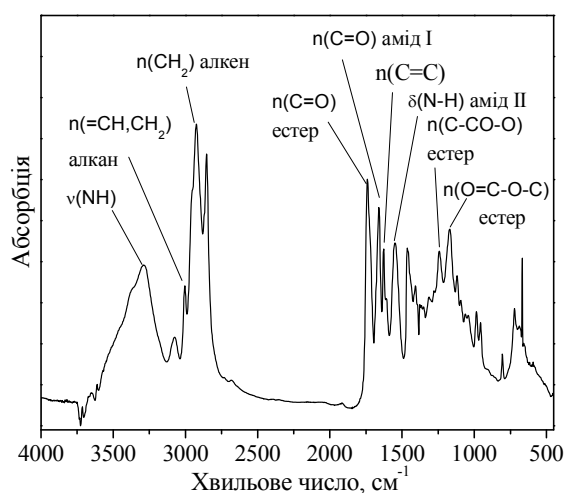


Рис. 3. ІЧ-спектр мономера на основі високоолеїнової соняшникової олії

Для характеристики мономера на основі високоолеїнової соняшникової олії були визначені його основні фізико-хімічні властивості та порівняні з властивостями олії, що використовували для синтезу олії (таблиця).

Фізико-хімічні властивості високоолеїнової соняшникової олії та мономера на її основі

Речовина	Йодне число, г/100г	Густина, кг/м ³	n_D^{20}
Олія	82	0,907	1,467
Мономер	105	0,941	1,472

З аналізу результатів (табл.) видно, що йодне число для мономера є більшим, ніж для олії,

за рахунок наявності додаткового ненасичення акрилоїламідного фрагмента. Густина та показник заломлення для мономера є дещо більшими порівняно з олією. Низька розчинність мономера у воді ($1 \cdot 10^{-3}\%$) вказує на його високогідрофобний характер.

Для встановлення здатності мономера на основі високоолеїнової соняшникової олії до вільнорадикальних реакцій та дослідження впливу структури мономера (ступінь ненасиченості жирно-кислотних фрагментів) на швидкість реакції, проведено його гомополімеризацію у розчині. Гомополімеризація мономера на основі високоолеїнової соняшникової олії була проведена у розчині толуену при 75°C протягом 8 год. Конверсія становила $74 \pm 2\%$. Одержаний продукт був осаджений надлишком метанолу та висушений під потоком азоту для наступних досліджень. Структуру гомополімеру було охарактеризовано за допомогою ІЧ- та ПМР-спектроскопії. Здатність мономера до радикальної полімеризації, через участь подвійних зв'язків акрилоїламідного фрагменту у реакції, підтверджена результатами ПМР-спектроскопії гомополімеру (рис. 4,Б). В спектрі гомополімеру спостерігаються характерні піки ацилу олеїнової кислоти ($-CH_3$ при 0,9 м.ч (M); карбонового ланцюга $-CH_2-$ при 1,33 м.ч. (L)) (рис. 4,Б). Спостерігаються сигнали, що відповідають ненасиченості ацилу олеїнової кислоти ($-CH=$ при 5,37 м.ч. (E)) та відповідної α -метиленової групи, з'єднаної з нею ($CH_2-CH=CH-$ при 2,04 м.ч. (J)). Піки при 3,5 та 4,1 м.ч. відповідають протонам двох метиленових груп $-CH_2-$ у акрилоїламідному фрагменті (F, G). Разом з тим, спираючись на дані ПМР-спектроскопії, можна стверджувати, що практично всі подвійні зв'язки в ацилі олеїнової кислоти зберігаються в ході полімеризації. Гель-проникною хроматографією визначено, що середньочислова молекулярна маса гомополімерів становить $(19-21) \cdot 10^3$ г/моль при ступені полідисперсності 1,5.

У промисловості найбільш поширеним методом одержання водних полімерних дисперсій (зокрема, латексів) є емульсійна полімеризація. Через високогідрофобний характер молекул мономера його використання у цьому процесі ускладнене. Вирішенням цієї проблеми може стати використання мініемульсійного процесу. Мініемульсійна полімеризація відбувається в нанорозмірних краплях, які можна розглядати як нанореактори [14].

Стабільні латекси на основі високоолеїнового соняшникового мономера були одержані

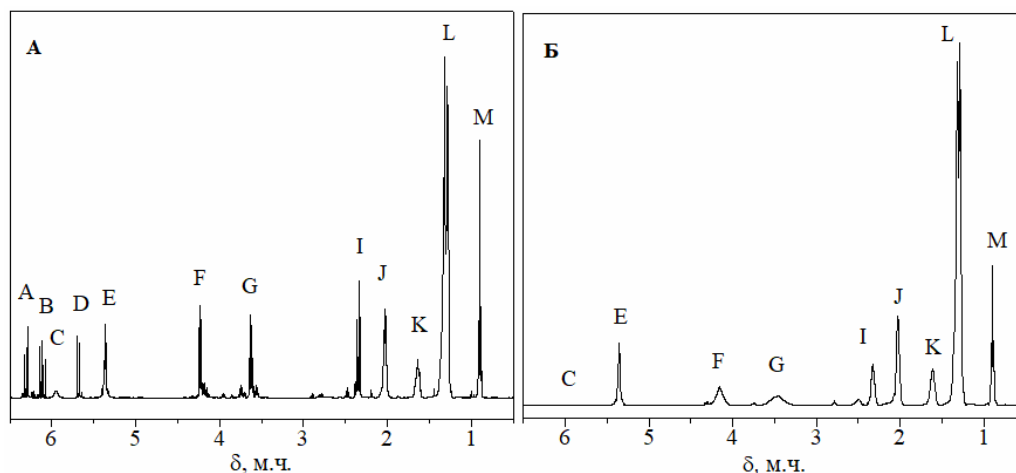


Рис. 4. ПМР спектр мономеру на основі високоолеїнової соняшникової олії (А) та його гомополімеру (Б)

за допомогою мініемульсійної полімеризації в присутності емульгатора натрій додецилсульфату (4 мас.% у розрахунку на олеофазу). Кількість ініціатора (ДАК) складала 1,5 мас.%. Полімеризацію виконували за температури 75°C. Конверсія була близька до 70%.

Мономер на основі високоолеїнової соняшникової олії має достатньо велику молекулярну масу, а наявність довгих ацилів жирних кислот може привести до збільшення в'язкості реакційного середовища. Тому з метою полегшення здійснення процесу використано 1-октанол, як розчинник для мономеру. Мініемульсійну гомополімеризацію мономеру виконували протягом 8 год, за температури 75°C. За допомогою методу динамічного світлорозсіювання було визначено розмір латексних частинок. Розподіл розміру частинок визначали при довжині хвилі 250 нм і температурі 25°C. Зразки готували розве-

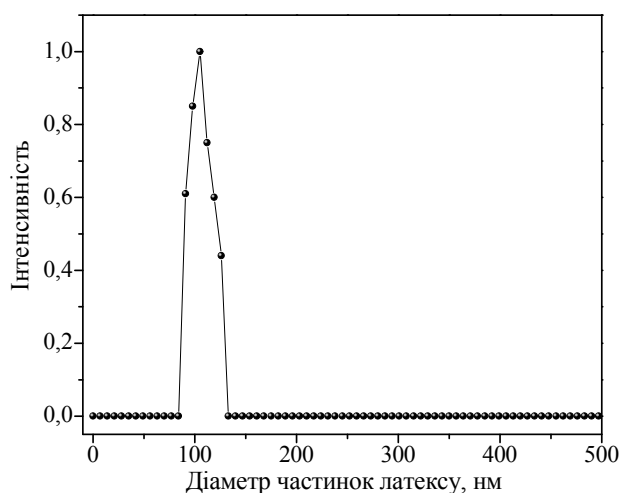


Рис. 5. Розподіл розміру латексних частинок

денням однієї краплі латексу в 7 мл води. Розподіл латексних частинок (рис. 5) мав унімодальний характер із середнім діаметром 104 нм. Середньочислова молекулярна маса одержаного полімеру становить $33 \cdot 10^3$ г/моль, індекс полідисперсності дорівнює 1,36.

Дані термогравіметричного аналізу свідчать, що температура початку розкладу досліджуваного полімеру (втрата маси 5%) становить 243°C (рис. 6), а максимум швидкості розкладу зареєстрований при 303°C. Можна зробити висновок, що синтезований полімер на основі мономеру з високоолеїнової соняшникової олії має співрозмірну температуру розкладу з синтетичними полімерами.

З аналізу результатів диференційної сканувальної калориметрії видно, що температура склування досліджуваного полімеру становить $-85,46^\circ\text{C}$ (рис. 7). Це вказує на те, що наявність фрагментів ацилів жирних кислот в макромолекулах полімеру забезпечує низьку температуру склування ($T_{\text{ск}}$). Ця властивість структури мономеру на основі високоолеїнової соняшникової олії може успішно використовуватися для пластифікації полімерів з високою температурою склування через ефект внутрішньо-молекулярної пластифікації кополімеру ланками мономеру в структурі макромолекул. Відомо, що всі структурні зміни, які збільшують гнучкість макромолекул одночасно сприяють зниженню $T_{\text{ск}}$ полімеру і забезпечують його плівкотвірні властивості.

Ступінь гідрофобності покриття, що одержане з латексного полімеру на основі високоолеїнової соняшникової олії, визначали шляхом вимірювання контактного кута змочування водою поверхні покриття. Кут змочування водою

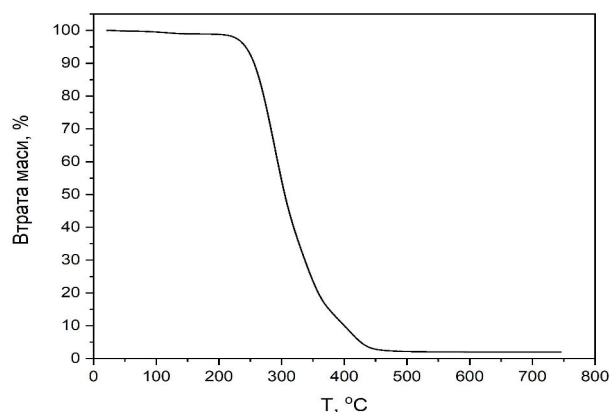


Рис. 6. Крива термогравіметричного аналізу полімеру на основі високоолеїнової соняшникової олії

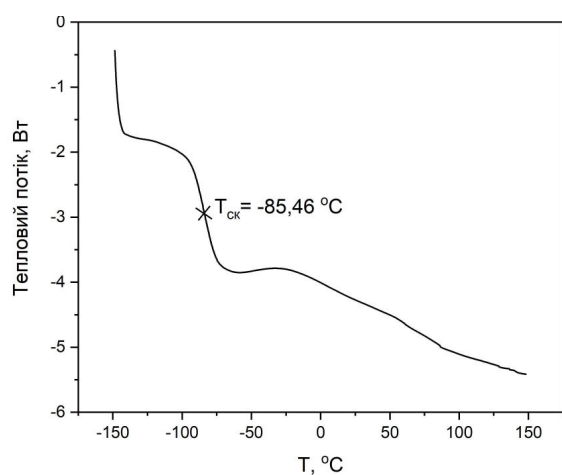


Рис. 7. Крива диференційної сканувальної калориметрії та температура склування полімеру на основі високоолеїнової соняшникової олії

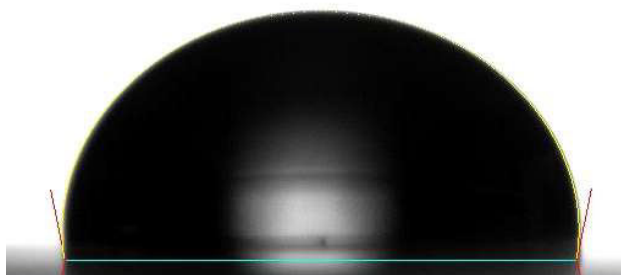


Рис. 8. Контактний кут змочування водою покриття на основі мономеру з високоолеїнової соняшникової олії

покриття становить 101° (рис. 8). Це вказує на те, що високогідрофобна природа полімеру забезпечує низьку поверхневу енергію покриття на основі поновлювальної сировини, тобто підвищує її гідрофобність. Можна зробити висновок, що синтезований мономер та його полімер будуть забезпечувати збільшення водовідштовхувальних властивостей покриттів на їх основі.

Таким чином, завдяки особливостям структури, мономер з високоолеїнової соняшникової олії та його полімери є перспективними матеріалами для одержання у промисловості адгезивів, покриттів, лаків, пластифікованих полімерів. Разом з тим, передбачається, що включення в структуру будь-якої макромолекули ланок мономеру з високоолеїнової соняшникової олії може забезпечити здатність таких кополімерів до біодеградації.

Висновки

З тригліцеридів високоолеїнової соняшникової олії українського виробництва ТМ «DANKEN» (генетичний потенціал за вмістом олеїнової кислоти 98%) одержано вінільний мономер, що містить у своїй структурі акрилоїламідний фрагмент та ацил олеїнової кислоти. Будова мономеру підтверджена методами ПМР та ІЧ-спектроскопії. Визначено його основні фізико-хімічні властивості (йодне число, густину, показник заломлення, тощо). Наявність акрилоїламідного фрагменту у структурі мономеру забезпечує його участь у ланцюговій радикальній полімеризації. При цьому утворюються гомополімери з середньочисловою молекулярною масою $(19-21) \cdot 10^3$ г/моль. З використанням мініемульсійної полімеризації одержані стабільні латекси з середньочисловою молекулярною масою латексного полімеру $33 \cdot 10^3$ г/моль та середнім діаметром частинок 104 нм. Присутність ацилів жирних кислот в макромолекулах латексних полімерів надає їм гнучкості, збільшує гідрофобність латексних плівок і підвищує водостійкість. Наявність вмісту ацильних залишків жирних кислот в макромолекулах забезпечує пластифікаційний ефект і відповідне зниження температури склування латексних полімерів. Це дозволяє одержувати гнучкі полімерні покриття з регульованими фізико-механічними властивостями.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Belgacem M.N., Gandini A.* Materials from vegetable oils: major sources, properties and applications. monomers, polymers and composites from renewable resources. – Amsterdam: Elsevier, 2008. – 562 p.
2. *Biodegradation/disintegration* of selected range of polymers: impact on the compost quality / Adamcova D., Zloch J., Brtnicky M., Vavrkova M.D. // *J. Polym. Environ.* – 2019. – Vol.27. – No. 4. – P.892-899.
3. *Іванова А.* Гідний конкурент оливкам // Майстерня аграрія. – 2017. – № 3. – С.66-73.
4. *Sustainable polymer latexes based on linoleic acid for coatings applications* / Moreno M., Miranda J.I., Goikoetxea M., Barandiaran M. // *Prog. Org. Coat.* – 2014 – Vol.77. – P.1709-1714.
5. *Amidation* of triglycerides by amino alcohols and their impact on plant oil-derived polymers / Yuan L., Wang Z., Trenor N.M., Tang C. // *Polym. Chem.* – 2016. – Vol.7. – P.2790-2798.
6. *Eco-paints* from bio-based fatty acid derivative latexes / Moreno M., Lampard C., Williams N., Lago E., Emmett S., Goikoetxea M., Barandiaran M.J. // *Prog. Org. Coat.* – 2015. – Vol.81. – P.101-106.
7. *Synthesis* and free radical copolymerization of a vinyl monomer from soybean oil / Tarnavchuk I., Popadyuk A., Popadyuk N., Voronov A. // *ACS Sustainable Chem. Eng.* – 2015. – Vol.3. – P.1618-1622.
8. *Free radical polymerization behavior* of the vinyl monomers from plant oil triglycerides / Demchuk Z., Shevchuk O., Tarnavchuk I., Kirianchuk V., Kohut A., Voronov S., Voronov A. // *ACS Sustainable Chem. Eng.* – 2016. – Vol. 4. – P.6974-6980.
9. *Tarnavchuk I., Voronov A.* Bio-based acrylic monomers // U.S. Patent. – No. 15/502,342. – 2019.
10. *Free radical copolymerization behavior* of plant oil-based vinyl monomers and their feasibility in latex synthesis / Demchuk Z., Shevchuk O., Tarnavchuk I., Kirianchuk V., Lorenson M., Kohut A., Voronov S., Voronov A. // *ACS Omega.* – 2016. – Vol.1. – P.1374-1382.
11. *Emulsion copolymerization* of vinyl monomers from soybean and olive oil: effect of counterpart aqueous solubility / Kingsley K., Shevchuk O., Kirianchuk V., Kohut A., Voronov S., Voronov A. // *Eur. Polym. J.* – 2019. – Vol.119. – P.239-246.
12. *Іванова А.* Курс на високоолеїновий сегмент // Майстерня аграрія. – 2017. – № 3. – С.60-65.
13. *Особливості синтезу та кополімеризація* вінільного мономеру на основі оливкової олії / Кір'янчук В.Ф., Демчук З.І., Воронов А.С. та ін. // Біоресурси і природокористування. – 2018. – Т.10. – № 3-4. – С.113-119.
14. *Miniemulsion polymerization* / Schork F.J., Luo Y., Smulders W., Russum J.P., Butte A., Fontenot K. // *Polym. Partic. Adv. Polym. Sci.* – 2005. – Vol.175. – P.129-255.

Надійшла до редакції 19.11.2019

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HIGH-OLEIC SUNFLOWER OIL-BASED MONOMER AND ITS POLYMER

V.F. Kirianchuk^a, Z.I. Demchuk^b, B.S. Domnich^a, A.M. Kohut^a, O.H. Budishevskaya^a, A.S. Voronov^b, S.A. Voronov^{a,}*

^a Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

^b North Dakota State University, Fargo, North Dakota, United States of America

* e-mail: stanislav.voronov@gmail.com

The depletion of fossil fuel feedstock and the deterioration of the planet environment stimulate the search for alternative renewable raw materials to synthesize monomers and polymers. A promising renewable resource for the synthesis of the polymers is a wide range of plant oils. In this study, we have synthesized the monomer via transesterification of triglycerides of high oleic sunflower oil by using N-(hydroxyethyl)acrylamide. The presence of the acryloylamide moiety and oleic acid acyl fragment in the high oleic sunflower oil-based monomer molecule was confirmed by means of infrared and nuclear magnetic resonance spectroscopies. Then, the plant oil-based homopolymers with an average molecular weight of $(19-21) \cdot 10^3$ have been synthesized using free radical polymerization mechanism in a toluene solution (75°C , azobisisobutyronitrile as an initiator). Stable latexes with unimodal particle size distribution were obtained using miniemulsion polymerization (with an average molecular weight of latex polymer of $33 \cdot 10^3$). Based on the established polymerizability of the synthesized monomer, we showed the synthesized monomer can be copolymerized with commercial monomers to form copolymers with adjustable physical-mechanical properties for the production of hydrophobic coatings, adhesives, surfactants, cosmetic products, composites, etc.

Keywords: renewable raw materials; plant oil; high-oleic sunflower oil; plant oil-based monomer; free-radical polymerization.

REFERENCES

1. Belgacem M.N., Gandini A. Materials from vegetable oils: major sources, properties and applications. *Monomers, Polymers, and Composites from Renewable Resources*. Elsevier, Amsterdam, 2008. 562 p.
2. Adamcova D., Zloch J., Brtnicky M., Vavrkova M.D. Biodegradation/disintegration of selected range of polymers: impact on the compost quality. *Journal of Polymers and the Environment*, 2019, vol. 27, pp. 892-899.
3. Ivanova A. Hidnyy konkurent olyvkam [A worthy competitor to the olives]. *Maysternya Agrariya*, 2017, no. 3, pp. 66-73. (in Ukrainian).
4. Moreno M., Miranda J.I., Goikoetxea M., Barandiaran M. Sustainable polymer latexes based on linoleic acid for coatings applications. *Progress in Organic Coatings*, 2014, vol. 77, pp. 1709-1714.
5. Yuan L., Wang Z., Trenor N.M., Tang C. Amidation of triglycerides by amino alcohols and their impact on plant oil-derived polymers. *Polymer Chemistry*, 2016, vol. 7, pp. 2790-2798.
6. Moreno M., Lampard C., Williams N., Lago E., Emmett S., Goikoetxea M., Barandiaran M.J. Eco-paints from bio-based fatty acid derivative latexes. *Progress in Organic Coatings*, 2015, vol. 81, pp. 101-106.

7. Tarnavchyk I., Popadyuk A., Popadyuk N., Voronov A. Synthesis and free radical copolymerization of a vinyl monomer from soybean oil. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, vol. 3, pp. 1618-1622.

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 Chemistry & Engineering*, 2016, vol. 4, pp. 6974-6980.

9. Tarnavchyk I., Voronov A., *Bio-based acrylic monomers*. Patent US, no. 15/502,342, 2019.

10. 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, vol. 1, pp. 1374-1382.

11. Kingsley K., Shevchuk O., Kirianchuk V., Kohut A., Voronov S., Voronov A. Emulsion copolymerization of vinyl monomers from soybean and olive oil: effect of counterpart aqueous solubility. *European Polymer Journal*, 2019, vol. 119, pp. 239-246.

12. Ivanova A. Kurs na vysokooleynovyy sehment [Course on high-oleic segment]. *Maysternya Agrariya*, 2017, no. 3, pp. 60-65. (in Ukrainian).

13. Kirianchuk V.F., Demchuk Z.I., Voronov A.S., Kohut A., Voronov S. Osoblyvosti syntezy ta kopolimeryzatsiya vinil'nogo monomeru na osnovi olyvkovoyi oliyi [Features of synthesis and copolymerization of vinyl monomer based on olive oil]. *Biological Resources and Nature Management*, 2018, vol. 10, no. 3-4, pp. 113-119. (in Ukrainian).

14. Schork F.J., Luo Y., Smulders W., Russum J.P., Butte A., Fontenot K., Miniemulsion polymerization. In: Okubo M. (eds.) *Polymer Particles. Advances in Polymer Science*, 2005, vol. 175, pp. 129-255.