

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет  
кафедра хімії високомолекулярних сполук

Кваліфікаційна робота  
Самойлюкевич Владислави Олександрівни

**Синтез та дослідження властивостей епоксциклокарбонатів соєвої олії  
та уретанів на їх основі**

на здобуття освітнього ступеня «Магістр»  
спеціальність 102 «Хімія»  
спеціалізація «Хімія високомолекулярних сполук»  
галузь знань 10 «Природничі науки»

**Науковий керівник:**

пр. н. с., к. х. н. Володимир ГРИЩЕНКО

к.х.н, доц. Наталія ЮХИМЕНКО

*Допустити до захисту:*

*завідувач кафедри, д.х.н., професор*

*Ірина САВЧЕНКО*

“ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2023 р.

**Київ – 2023**

## Анотація

Синтез та дослідження властивостей епоксидциклокарбонатів соєвої олії та уретанів на їх основі

Поліуретани – один з найпоширеніших у використанні клас полімерів. Щороку їх виробляють понад 24 тис. тонн. Щоб зробити виробництво екологічнішим, все частіше використовують неізоціанатний метод синтезу поліуретанів на основі поліпрієднання поліамінів та циклокарбонатів. Це дозволяє уникнути використання токсичних ізоціанатів у синтезі, а також утилізувати вуглекислий газ.

У даній роботі синтезовано три епоксидциклокарбонати на основі соєвої олії, циклокарбонат соєвої олії та уретани на їх основі. Методом ІЧ-спектроскопії досліджено будову та кінетичні закономірності реакції. Досліджено реологічні характеристики отриманих олігомерів, встановлено що в'язкість наростає зі збільшенням циклокарбонатних груп. Вивчено фізико-хімічні властивості одержаних продуктів методами ДСК та ТГА. Досліджено термічні характеристики сполук та показано, що синтезовані зразки є термостійкими, оскільки основна втрата ваги починається за температури більше 200 °С. Дослідження теплоємності показало, що епоксидциклокарбонати є аморфно-кристалічними олігомерами, для яких характерним є явище холодної кристалізації, натомість уретани є аморфними. Досліджено фізико-механічні характеристики сполук та встановлено, що неізоціанатний уретан на основі циклокарбонату соєвої олії та ізофорондіаміну, має найбільшу міцність на розрив і високе відносне подовження при розриві.

*Ключові слова:* епоксидована соєва олія, епоксидциклокарбонати, неізоціанатні поліуретани, функціоналізовані олігомери.

## Summary

Synthesis and studying the properties of soybean oil derived epoxycyclocarbonates and polyurethanes from these epoxycyclocarbonates

Polyurethanes is a one of the most widespread types of polymers. Annually, their producing reaches over 24 million metric tons. To provide more economically applicable producing process, the manufacturers often use non-isocyanate route for synthesis of polyurethanes via polyaddition reaction between polyamines and cyclocarbonates. This approach allows to remove hazardous isocyanates and utilize greenhouse carbon dioxide in the manufacturing processes.

Here we synthesize three epoxycyclocarbonates from soybean oil, cyclocarbonate from soybean oil and the polyurethanes based on these oligomeric substances. Studying rheological characteristics of obtained oligomers demonstrate the growth their viscosity while a content of cyclocarbonate groups in the molecule increases. Thermal characteristics of the oligomers show a weight loss at the temperature over 200 °C that is an evidence of their thermal stability. As it was found, the epoxycyclocarbonates are semicrystalline oligomers with “cold crystallization” behavior, whereas epoxycyclocarbonate based polyurethanes are fully amorphous. The results of physical-mechanical testing of prepared polyurethanes shown that the polymer synthesized from soybean oil based cyclocarbonate and isophorone diamine has enhanced tensile strength and elongation at break due to optimal chemical structure.

*Key words:* epoxidized soybean oil, epoxycyclocarbonates, non-isocyanate polyurethanes, functionalized oligomers.

## ЗМІСТ

|   | С. |
|---|----|
| ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ.....                                  | 5  |
| ВСТУП.....  | 6  |
| 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....                                       | 8  |
| 1.1 Поліуретани.....  | 8  |
| 1.2 Поліуретани на основі біосировини.....                      | 12 |
| 1.3 Застосування поліуретанів.....                              | 15 |
| 1.4 Неізоціанатний метод синтезу поліуретанів.....              | 17 |
| 2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....                                 | 24 |
| 2.1 Очистка розчинників і реагентів.....                        | 24 |
| 2.2 Методи синтезу.....   | 24 |
| 2.3 Методи дослідження синтезованих сполук.....                 | 26 |
| 3 ОБГОВОРЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ.....                      | 29 |
| 3.1 Синтез та дослідження епоксциклокарбонатів соєвої олії..... | 29 |
| 3.2 Синтез та дослідження епоксиуретанів соєвої олії.....       | 38 |
| ВИСНОВКИ.....   | 50 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....                                 | 52 |

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

|       |                                      |
|-------|--------------------------------------|
| ДМАП  | - диметиламінопіридин                |
| ДСК   | - диференційна скануюча калориметрія |
| ЕГ    | - епоксидна група                    |
| ЕДА   | - етилендіамін                       |
| ЕСО   | - епоксидована соєва олія            |
| ЕЦКСО | - епоксидциклокарбонат соєвої олії   |
| ІПС   | - ізопропіловий спирт                |
| ІЧ    | - інфрачервона спектроскопія         |
| ІФДА  | - ізофорондіамін                     |
| м-ФДА | - мета-фенілендіамін                 |
| НІПУ  | - неізоціанатні поліуретани          |
| ПГУ   | - полігідроксиуретани                |
| ПУ    | - поліуретани                        |
| ПУП   | - поліуретанові піни                 |
| РО    | - рослинна олія                      |
| СО    | - соєва олія                         |
| ТБАБ  | - тетрабутиламоній бромід            |
| ТГА   | - термогравіметричний аналіз         |
| ЦК    | - циклокарбонат                      |
| ЦКГ   | - циклокарбонатна група              |
| ЦКСО  | - циклокарбонізована соєва олія      |

## ВСТУП

У сьогоденні головним завданням науковців є синтез нових сполук та покращення їх властивостей без шкоди для навколишнього середовища. Частково у вирішенні цієї проблеми допомагають полімери, синтезовані на основі біологічної сировини. Синтез поліуретанів зробив перехід від традиційної сировини на основі нафти до різних відновлюваних альтернатив, таких як рослинні олії [1], жирні кислоти [2, 3], вуглеводи [4], білки [5], крохмаль [6], целюлоза [7], полісахариди [8] та інші сільськогосподарські продукти і їх похідні. Використання таких відновлюваних ресурсів для синтезу поліуретанів призводить до зниження впливу на навколишнє середовище, викидів парникових газів і споживання невідновлюваних ресурсів [9, 10]. Ці екологічні альтернативи забезпечують легку доступність, здатність до біологічного розкладання [11], низьку вартість та менший вплив на навколишнє середовище [12]. Поліуретанові покриття на основі рослинних олій мають чудові властивості, такі як висока міцність [1], стійкість до стирання [13], стійкість до корозії та хімічних речовин [14], гнучкість при низьких температурах, а також зменшення або усунення утилізації летких органічних сполук [15].

Для запобігання застосування токсичних ізоціанатів в синтезі поліуретанів можна використовувати неізоціанатний метод на основі циклокарбонатів [16]. Реакція оксиранового кільця з вуглекислим газом для отримання циклокарбонату привертає значну увагу, оскільки є простою у виконанні, має високий вихід продукту та низьку токсичність реагентів [17, 18]. Неповне перетворення епоксидних груп у циклокарбонатні може дозволити отримати композиційні полімерні матеріали з поєднаними властивостями поліуретанів та епоксидів, а дослідження впливу співвідношення цих груп в епоксициклокарбонатних олігомерах дозволить контрольовано змінювати властивості композитів.

Тому метою роботи є синтез неізоціанатних епоксиретанів на основі епоксциклокарбонатів соєвої олії з різним співвідношенням функціональних груп та дослідження їх впливу на властивості продуктів.



Ізоціанати можна синтезувати чотирма основними шляхами, як показано на рисунку 1.1.2. Перегрупування Курціуса, Гофмана або Лоссена включає азидні проміжні продукти реакції, які є нестабільними і, отже, непридатними для великомасштабного виробництва. Фосгенування первинних амінів не має таких продуктів, отже використовується для виробництва ізоціанатів на промисловому рівні, не зважаючи на токсичність фосгену [24].

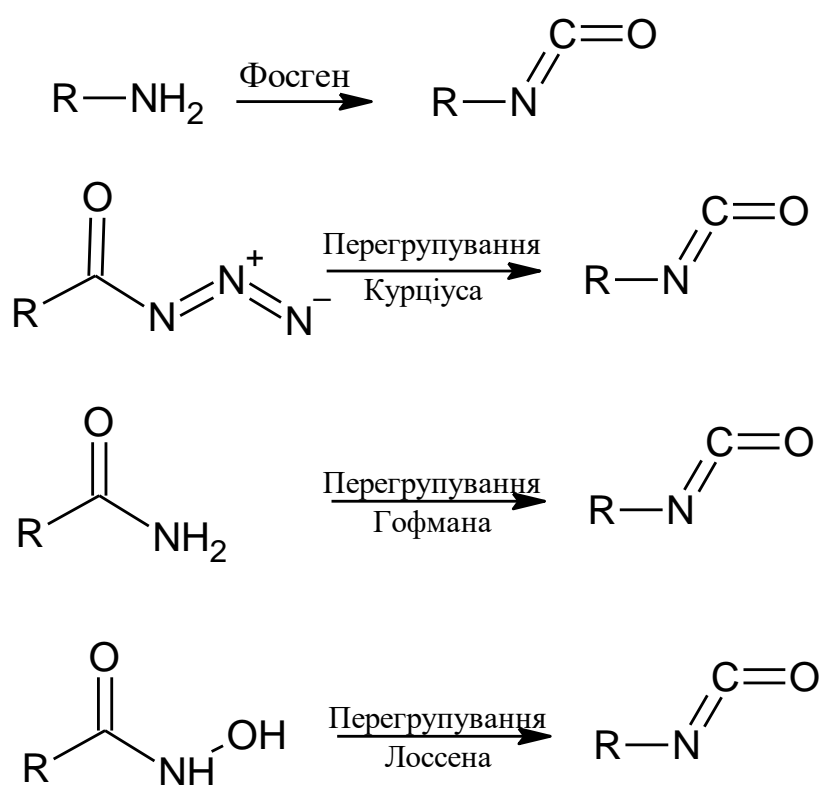


Рисунок 1.1.2 – Шляхи одержання ізоціанатів

Ізоціанати можуть бути ароматичними, аліфатичними, циклоаліфатичними або поліциклічними. Основні діізоціанати, що використовуються в хімії ПУ – це метилендифенілдіізоціанат, толуолдіізоціанат, 1,6-гексаметилендіізоціанат, циклогексилдіізоціанат та ізофорондіізоціанат. Усі вони є біфункціональними, а також синтезуються з використанням фосгену. Завдяки стабільності, ароматичні ізоціанати мають кращі термічні та

вогнетривкі властивості. Аліфатичні ізоціанати у свою чергу вирізняються стійкістю до ультрафіолету та окислення [25].

У симетричних диізоціанатах обидві групи NCO мають однакову реакційну здатність. Однак, як тільки нуклеофільну сполуку додають до ізоціанатної групи для утворення першої уретанової групи, реакційна здатність непрореагованої групи знижується. Це пов'язано з ефектом вивільнення електронів у ПУ [26].

Захоплюючим напрямком для досліджень є синтез ізоціанатів з використанням похідних рослинних олій. Ця методологія дозволяє уникнути небезпек, пов'язаних із синтезом і обробкою звичайних ізоціанатів [27]. Ізоціанати на основі жирних кислот активно вивчаються завдяки своїй хімічній структурі, що має в основі довгі аліфатичні ланцюги.

Диізоціанати на біологічній основі одержали шляхом бромовання рослинних олій та подальшою дією на них ціанатом срібла ( $\text{AgNCO}$ ) [28], з жирних кислот шляхом перегрупування Курціуса [29], фосгенуванням або нефосгеновим шляхом [30]. Такі ізоціанати мають низьку токсичність, низький тиск пари, високу стійкість до вологи та ультрафіолетового випромінювання [19].

Іншим реагентом для синтезу поліуретанів є поліол. Поліоли — це рідкі або в'язкі мономерні, олігомерні або полімерні сполуки, що мають OH-групи та функціональність  $f \geq 2$ . На кінцеві властивості одержаних поліуретанів впливають такі характеристики поліолів, як функціональність, молярна маса, гідроксильне число, хімічний склад, структура та реакційна здатність [19]. Для синтезу ПУ використовуються різні типи поліолів, починаючи від коротких (розширювачі ланцюга, зшивачі) до довгих, що можуть мати в основі поліетерні, поліестерні, полікарбонатні або поліакрилові компоненти (рисунок 1.1.3).

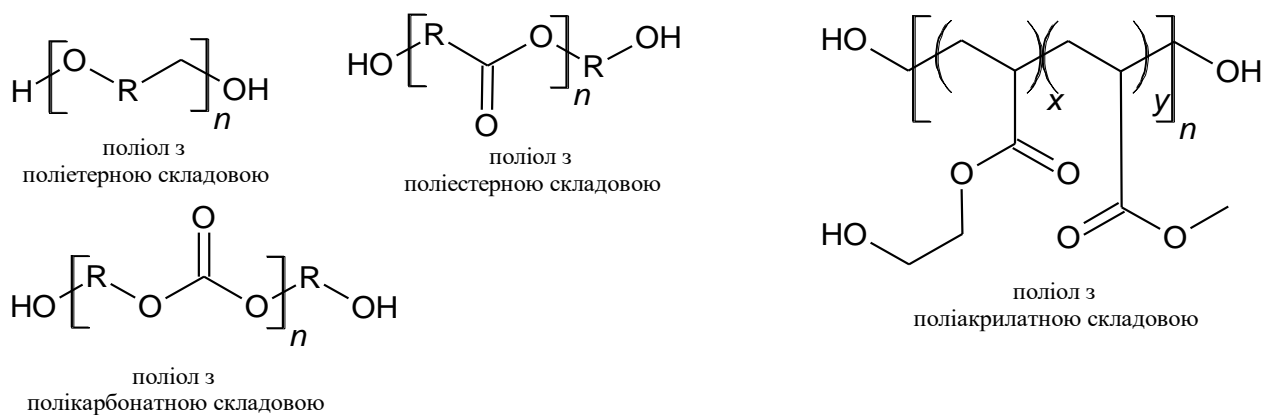


Рисунок 1.1.3 – Види поліолів, що застосовуються у ПУ промисловості

Поліетерні полііоли отримують в основному за допомогою полімеризації з розкриттям оксиранового кільця з епоксидів, таких як пропіленоксид, етиленоксид та ін. Одним з традиційних поліетерполіолів є політетраметилен етергліколь, який був отриманий з тетрагідрофурану. Цей м'який поліол зазвичай використовується для синтезу еластомерних ПУ. Поліетерні полііоли мають ряд переваг, наприклад низьку вартість і низьку в'язкість, а також вони можуть надати кінцевим поліуретанам гідролітичну стабільність і гнучкість. Проте, вони мають дуже слабку термічну та окислювальну стійкість.

Полііоли з низькою молекулярною масою використовуються як подовжувачі ланцюга та зшиваючі агенти для формування структури поліуретанів. Такі полііоли більш реакційноздатними, ніж довголанцюгові, завдяки доступності, реакційній здатності та рухливості ОН-груп. Короткі біфункціональні сполуки в основному використовуються в якості подовжувачів ланцюга, тоді як сполуки з вищою функціональністю – в якості зшивачів. Ці елементи є важливими для кінцевої термомеханічної поведінки поліуретанів, враховуючи те, що вони контролюють структуру та молекулярну масу, а також надають специфічні механічні властивості [19].

Для синтезу поліетерних полііолів у якості вихідного матеріалу часто використовуються поліаміни. Аміногрупи реагують з алкіленоксидами, утворюючи амінополііоли. Найпоширенішими поліамінами, які

використовуються як вихідні речовини, є етилендіамін, діетилентріамін, орто-толуолдіамін і дифенілметандіамін. Поліаміни також можуть використовуватися замість поліолів для синтезу полісечовини шляхом їх реакції з ізоціанатом. Їх перевага полягає в тому, що аміногрупи аліфатичних або ароматичних амінів реагують з ізоціанатними швидше, ніж гідроксильні, а утворені зв'язки мають вищу жорсткість і термічну стабільність [31].

## 1.2 Поліуретани на основі біосировини

Через зменшення кількості невідновлюваної сировини зростає інтерес до синтезу полімерів з відновлюваних ресурсів, тобто полімерів на біологічній основі, які мають численні переваги, такі як велика доступність, низька вартість, екологічна безпека, фізична та хімічна стабільність, мала токсичність і здатність до біологічного розкладання [32-35]. Одним з таких ресурсів є біомаса.

Біомаса може бути використана для отримання полімерів на біологічній основі [36, 37]. Полімери на біологічній основі визначаються IUPAC як матеріали, що складаються чи синтезуються повністю або частково з біологічних продуктів [38]. В основі біомаси – всі живі біологічні організми: рослини, гриби, тварини та мікроорганізми.

Двома основними відновлюваними рослинними ресурсами, присутніми на Землі у великій кількості, є целюлоза та рослинні олії (РО). Використання целюлози в полімерних покриттях обмежене, в той час як РО використовуються переважно для приготування полімерних зв'язуючих для композицій покриттів, смол і лакофарбових матеріалів [39], а також в якості основної відновлюваної сировини для синтезу хімікатів, виготовлення мила, косметичних продуктів, поверхнево-активних речовин, мастил, розріджувачів, пластифікаторів, чорнил, композиційних матеріалів тощо [40-43].

Рослинні олії також є хорошою сировиною для хімічної промисловості завдяки наявності груп, здатних до хімічних перетворень. Основними компонентами РО є тригліцериди, які є складними ефірами гліцерину з трьома довголанцюговими жирними кислотами, що мають різний склад залежно від виду олії (рисунок 1.2.1) [44]. Подвійні зв'язки, алільні позиції, естерні групи та інші фрагменти є реакційноздатними центрами (рисунок 1.2.2) у оліях, які використовуються для отримання мономерів або полімерів. Тригліцериди також використовуються для отримання жирних кислот із численними структурними особливостями, такими як: довжина ланцюга до 24 атомів карбону, різна кількість подвійних зв'язків (насичені, моно- та поліненасичені), різні типи і кількість активних груп (карбоксильних, гідроксильних та епоксидних), різна стереохімія подвійних зв'язків. Таким чином, тригліцериди, жирні кислоти та їх похідні інтенсивно вивчаються та розробляються для синтезу різноманітних аліфатичних полімерів у рамках хімії олігомерів [19].

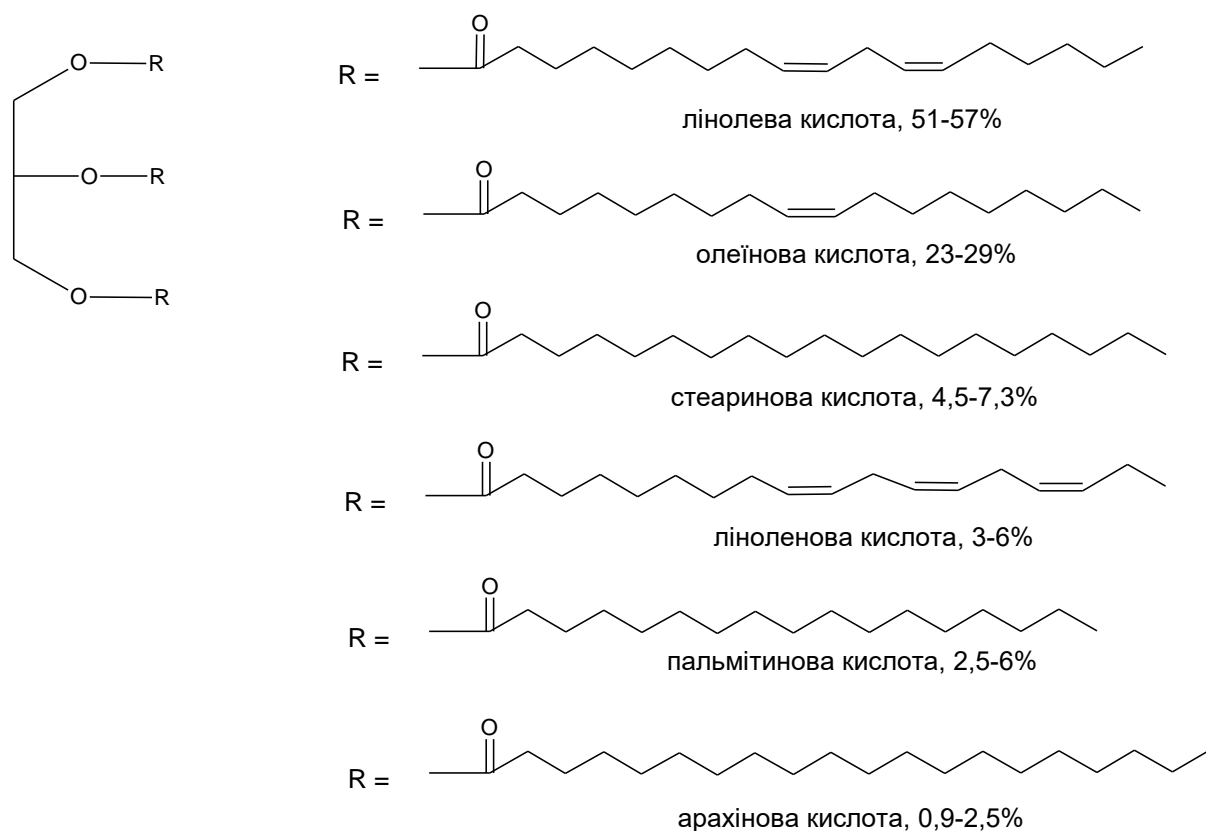


Рисунок 1.2.1 – Склад соєвої олії

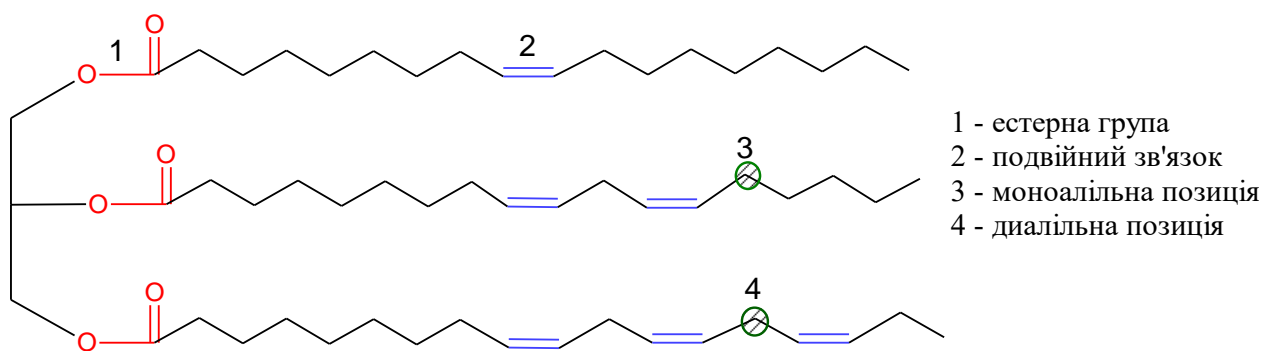


Рисунок 1.2.2 – Структура тригліцериду та його реакційноздатні центри [21]

Зазвичай використовуються похідні рослинних олій, наприклад, алкідні смоли та поліоли на основі алкідів. Потім поліоли вступають в реакцію з діізоціанатами для отримання поліуретанових покриттів [40]. ПУ синтезують з рослинних олій, отриманих із насіння рицини, бавовни, ріпака, пальми, сої тощо [45-49].

Підвищений інтерес зосереджений на циклопрієднанні вуглекислого газу до епоксидованих рослинних олій, наприклад, соєвої [50], лляної [51], бавовняної [52] або олії вернонії [53]. Епоксидована соєва та лляна олії сьогодні виробляються у великих масштабах компаніями та використовуються як модифікатори комерційних епоксидних смол або пластифікаторів для полівінілхлориду [54]. Застосування біологічної та відновлюваної сировини в синтезі поліуретанів пов'язане з тенденціями зеленої хімії [55]. Було встановлено, що поліуретани на біологічній основі мають мінімальний вплив на навколишнє середовище. Викиди парникових газів і використання невідновлюваної енергії під час виробництва зменшилися на 75% і 35% відповідно [56].

### 1.3 Застосування поліуретанів

Поліуретани є універсальним класом полімерів з різними властивостями через різноманітність хімічних структур їх будівельних блоків. Існують різні сфери використання ПУ з відповідними структурами, формами, морфологіями в якості пін, покриттів, термопластів та адгезивів, ґрунтуючись на макромолекулярній будові сполук [22].

#### *Поліуретанові піни (ПУП)*

Поліуретанові піни (ПУП) є найпоширенішими у застосуванні ПУ, що займають понад 60% ринку поліуретанових матеріалів. ПУП можуть бути гнучкими або жорсткими піноматеріалами на основі відкритих і закритих структур відповідно. Створення пін є комплексним завданням, для якого використовують поліізоціанати, полііоли, каталізатори, поверхнево-активні речовини, спінювачі та добавки. Добавками можуть бути наповнювачі, піногасники, пігменти та барвники. Після змішування вищезазначених компонентів майже одночасно відбуваються дві основні стадії утворення ПУП – видування та гелеутворення. У випадку гнучких пін реакція видування відбувається внаслідок вивільнення вуглекислого газу в результаті швидкої та екзотермічної реакції між ізоціанатом та водоподібного реагенту (хімічне видування). У випадку жорстких пін вспінення та клітинна будова утворюються шляхом випаровування рідини (фізичного видування), такої як п-пентан, в екзотермічній суміші. Реакція гелеутворення відповідає утворенню уретану мережі за допомогою реакції ізоціанат-поліол [22].

Морфологія піни визначає кінцеві властивості та поведінку. Як правило, гнучкі ПУП мають низьку щільність, низьку міцність на стиск, високі властивості відновлення та високе водопоглинання. Вони зазвичай використовуються для виробництва транспорту, меблів та постільної білизни, а також мають здатність спінюватися під час процесу формування [57].

Жорсткі піни в основному призначені для теплоізоляції та рекуперації енергії завдяки високій щільності закритих комірок. Ці комірки містять пароподібний піноутворювач з низькою теплопровідністю. Ці елементи забезпечують високу міцність на стиск, хорошу термостійкість і бар'єрні властивості. Такі ПУП зручні для застосування в будівництві завдяки їх здатності розпилюватися на місці [58].

### *Поліуретанові покриття*

Покриття наносять на матеріал, щоб захистити його від корозії, радіації, вологи та біологічного розкладання. Покриття є другою за важливістю сферою застосування поліуретанів завдяки їх чудовій стійкості до стирання, в'язкості, гнучкості при низьких температурах, корозії та хімічній стійкості [21]. Зшиті структури мають високу твердість, стійкість до стирання, води, розчинників, атмосферних явищ та термічну стійкість. Поліуретани можуть поєднувати ці властивості з гнучкістю та гарною адгезією, внаслідок чого знайшли своє використання у якості покриттів, які можна розділити на 3 основні групи, а саме: промислові покриття (автомобілі, літаки та електроніка), будівельні покриття (герметизація підлоги та даху), декоративні покриття (лаки та фарби) [25].

Основна технологія створення поліуретанового покриття базується на реакції між поліізоціанатом і поліолом у розчиннику за присутності каталізатора. Покриття, як правило, розпилюється на поверхню. Щоб зменшити викиди летких органічних сполук, розчинник іноді замінюють на воду. Системи на водній основі базуються на диспергованих поліолах і аліфатичних ізоціанатах [59]. Двокомпонентні ПУ, що отримують без участі розчинника, використовують для покриття підлоги.

У «зеленій» хімії все частіше використовують воду як розчинник, внаслідок чого отримують поліуретанові покриття на водній основі, затвердіння яких може відбуватися при температурі навколишнього

середовища або під дією УФ-випромінення, щоб обмежити споживання енергії [12].

Покриття, що твердіють під дією УФ-променів, викликають інтерес завдяки швидкому затвердінню, низькому споживанню енергії, м'яким умовам твердіння, низькому викиду летких органічних сполук, хорошим властивостям та екологічності. Їх можна застосовувати в промислових приміщеннях або на відкритому просторі у якості захисного шару для деревини, металу, автомобілів, текстилю та паперу [60]. Такі покриття мають три складові, включаючи фотоініціатори, фоточутливі смоли та реактивні розчинники, які регулюють в'язкість системи та беруть участь у твердінні [60].

#### *Поліуретанові адгезиви*

Адгезиви у своїй природі є подібними до покриттів: вони мають рецептуру із системами на основі розчинників, води або без розчинників. Однак ефективність клеїв залежить від їх реологічної поведінки, вільної енергії поверхні та умов затвердіння. Усі поліуретанові адгезиви твердіють, утворюючи тонку плівку між двома твердими поверхнями для їх з'єднання. Вони мають фізико-хімічну взаємодію з поверхнями за рахунок сил Ван-дер-Ваальса, водневих або ковалентних зв'язків [19].

### 1.4 Неізоціанатний метод синтезу поліуретанів

Недоліками використання ізоціанатів (рисунок 1.4.1) є синтез на основі фосгену, токсичність, вплив на здоров'я (згідно з дослідженнями, ізоціанати є однією з основних причин виробничої астми у світі [61]) і висока чутливість до вологи (ізоціанат може реагувати з водою з утворенням нестабільної карбамінової кислоти на першому етапі. Розпад карбамінової кислоти призводить до утворення аміну та виділення вуглекислого газу. На третьому

етапі амінна група реагує з ізоціанатом з утворенням сечовини). Задля їх усунення, вчені розпочали дослідження, пов'язані із синтезом поліуретанів без використання діізоціанатів [62]. Крім того, певним недоліком ПУ на основі ізоціанатів є утворення токсичних речовин під час спалювання полімерів та/або їх вивезення на звалище. Під час спалювання відходів утворюються ізоціанати та аміни, що згодом потрапляють у навколишнє середовище [55]. Задля уникнення цих недоліків, вчені винайшли метод синтезу поліуретанів неізоціанатним методом (рисунок 1.4.2).

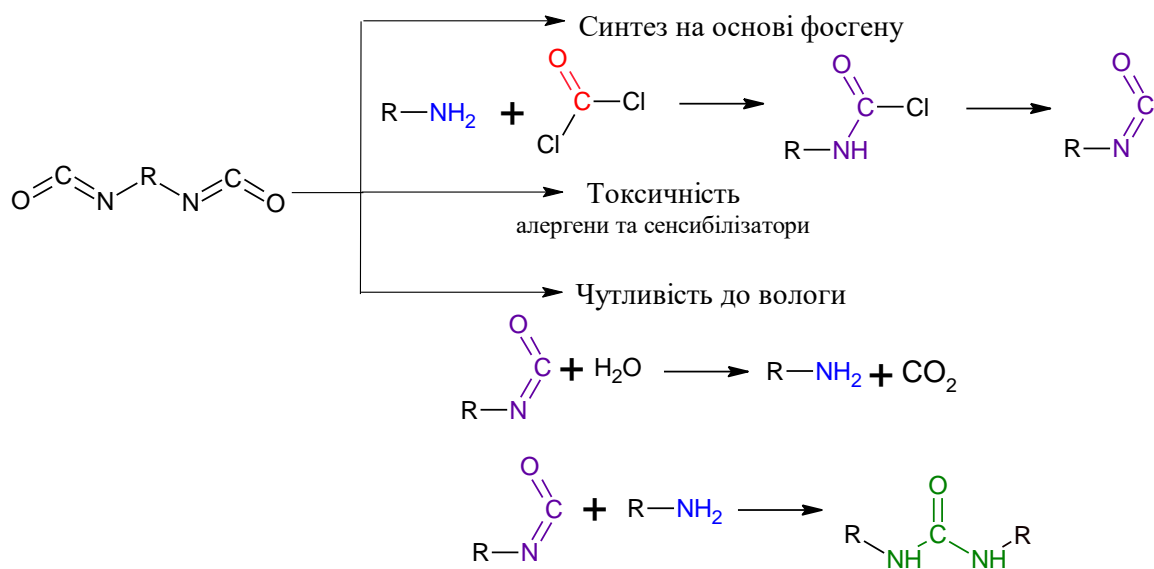


Рисунок 1.4.1 – Недоліки ізоціанатів

Вперше неізоціанатні поліуретани (НПУ) були отримані методом поліконденсації приблизно через 30 років після відкриття Отто Байєром поліуретанів на основі ізоціанатів. Однак, вони все ще не застосовуються в промислових масштабах [55]. НПУ можна отримати методами поліконденсації та поліприєднання (рисунок 1.4.2) [63]. Порівняння обох методів представлено в таблиці 1.4.1.

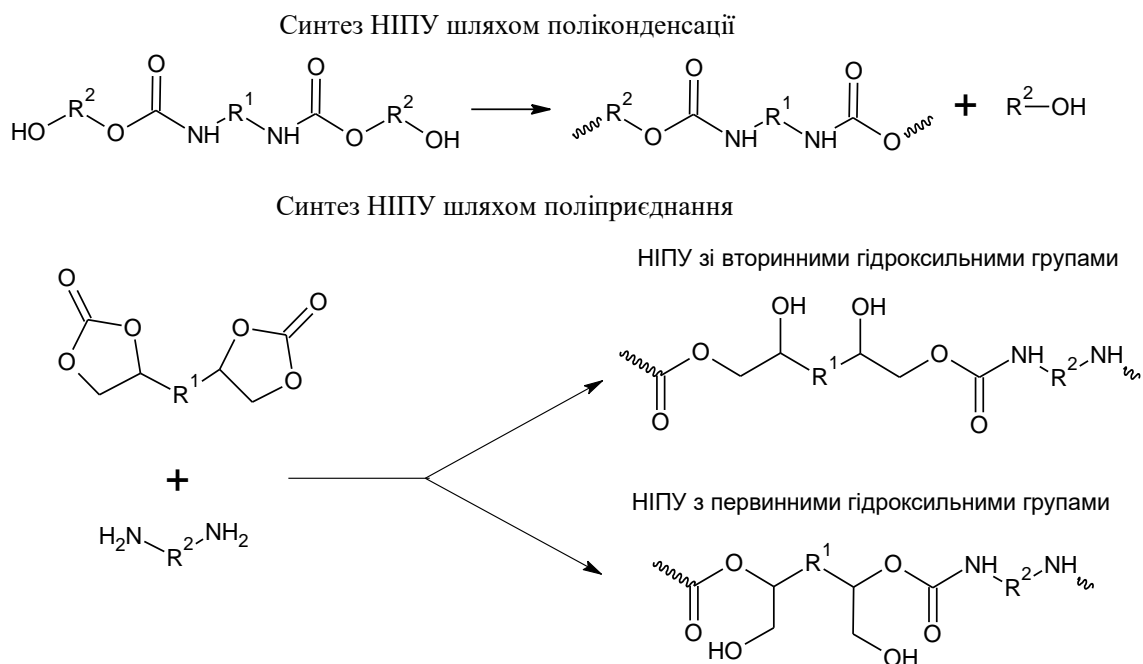


Рисунок 1.4.2 – Схема синтезу НПУ методами поліконденсації та поліприєднання

Таблиця 1.4.1 – Порівняння синтезу НПУ методами поліконденсації та поліприєднання [55]

| Фактор                        | Поліконденсація                 | Поліприєднання                                     |
|-------------------------------|---------------------------------|--|
| Середовище реакції            | Наявність розчинника            | Відсутність розчинника                             |
| Температура реакції           | 150-220 °С                      | 60-80 °С   |
| Час реакції                   | Вищий у випадку поліконденсації |  |
| Реагенти                      | Дигідроксиуретани               | Циклокарбонати та ди-або поліаміни                 |
| Побічні продукти              | Етиленгліколь, фенол            | Відсутні   |
| Гідроксильні групи в продукті | Залежно від реагентів           | Завжди присутні первинні та вторинні гідроксигрупи |

У промисловості більше уваги приділяється НПУ, отриманим шляхом поліприєднання циклічних карбонатів (ЦК) і первинних амінів або поліамінів, оскільки дана реакція має високі виходи, може реалізовуватися без розчинника, каталізатора та побічних продуктів. Циклокарбонатні та амініні компоненти можуть бути отримані з біологічної сировини, внаслідок чого

можна отримати повністю біологічні ПУ [64]. Під час даної реакції (рисунок 1.3.3) утворюються первинні та вторинні гідроксильні групи, тому ці типи НПУ також відомі як полігідроксіуретани (ПГУ). Наявність гідроксильних груп у полімерному ланцюзі сприяє утворенню внутрішньомолекулярних водневих зв'язків, що призводить до підвищення механічних властивостей і хімічної стійкості кінцевого полімеру. Крім того, наявність гідроксильних груп у структурі кінцевого полімеру дає хімічну функціональність та можливість подальшої модифікації продукту [55].

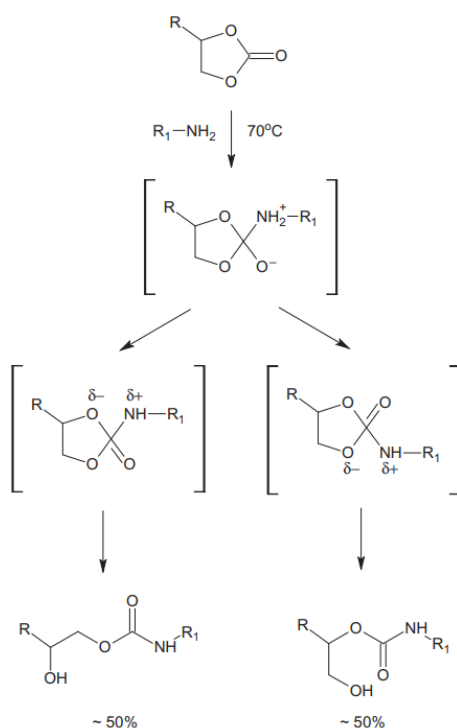


Рисунок 1.4.3 – Механізм реакції п’ятичленного циклічного карбонату з аміном

Олії з насіння є привабливою сировиною, оскільки вони є відновлюваними та комерційно доступними у великих кількостях. Ненасичені рослинні олії, такі як соєва або лляна, можна епоксидувати. РО, як правило, епоксидують шляхом приготування перкислот *in situ* з перекису водню та оцтової або мурашиної кислоти (рисунок 1.4.4) [65, 66].

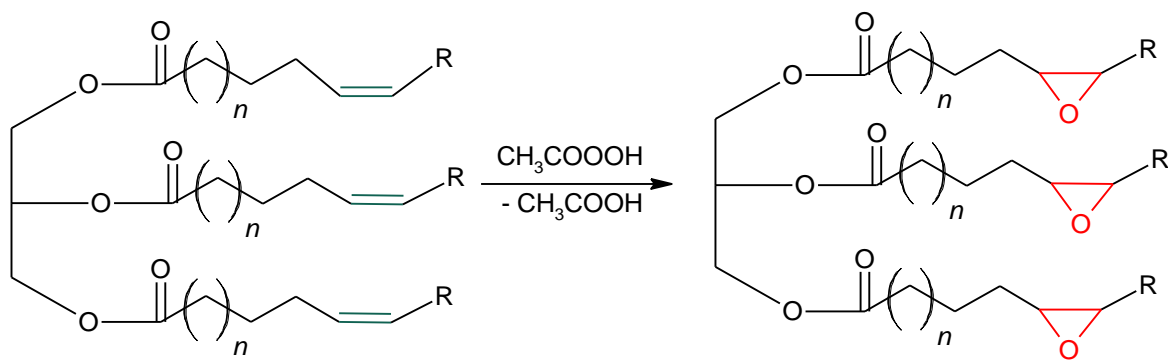


Рисунок 1.4.4 – Схема епоксидування рослинних олій

Розробка неізоціанатних поліуретанів має в основі циклокарбонати, синтезовані з використанням відновлюваної сировини та вуглекислого газу. Реакція між вуглекислим газом та епоксидами продукує п'ятичленний цикл, схема наведена на рисунку 1.3.5. Циклічні карбонати викликають інтерес у науковців, оскільки є нетоксичними, біологічно розкладними та є хорошими розчинниками з високою температурою кипіння.

Для синтезу циклокарбонатів необхідні спеціальні умови реакції та каталізатор. У промислових масштабах синтез циклічних карбонатів зазвичай здійснюється з використанням кислоти Льюїса або лужних каталізаторів, які вимагають високих температур і тиску [67].

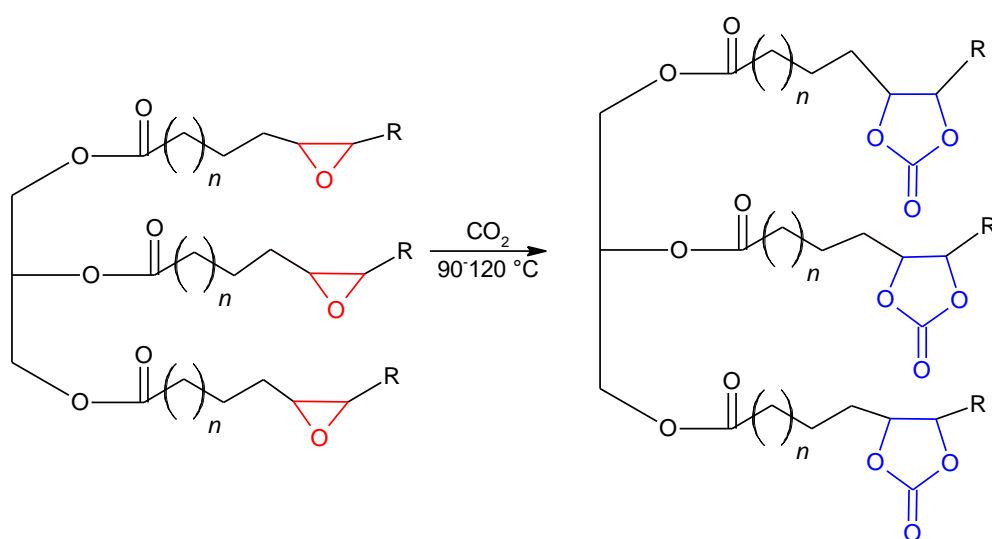


Рисунок 1.4.5 – Схема синтезу циклокарбонату

Використання традиційних розчинників не є ефективним для даної реакції через низьку розчинність вуглекислого газу у них. У багатьох випадках синтез проводиться таким чином, що епоксид виступає в якості розчинника, іноді продукт циклічного карбонату також може бути використаний у цій ролі. Надкритичний  $\text{CO}_2$  також використовувався в ролі розчинника, проте, це зумовлює використання високого тиску. Іншим рішенням є використання іонної рідини одночасно як розчинника та каталізатора, використовуючи високу розчинність  $\text{CO}_2$  в іонних рідинах [67].

Іонні рідини або їх поєднання з солями металів були досліджені як каталізатори для синтезу циклічних карбонатів завдяки легкості відновлення каталізатора та очищення продукту [68]. Було запропоновано каталітичний цикл, який включав активацію епоксиду цинком і подальше розкриття кільця бромідом (рисунок 1.4.6). Потім  $\text{CO}_2$  вставлявся у зв'язок  $\text{Zn-O}$  із замиканням кільця, утворюючи ЦК [69]. Реакцію проводили при  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , тиску 15 атм протягом однієї години. Вихід реакції становив 95%

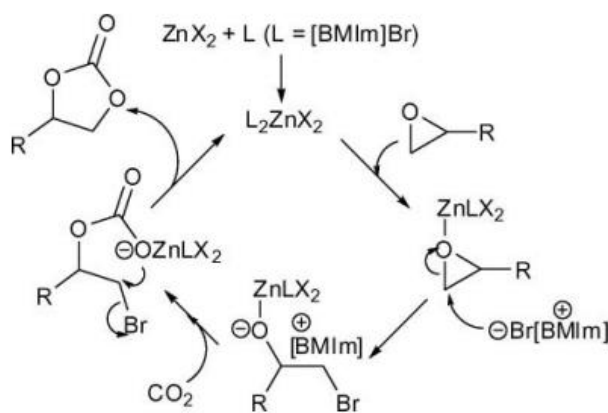


Рисунок 1.4.6 – Схема каталітичного циклу  $\text{ZnX}_2$  в реакції приєднання вуглекислого газу до епоксиду у присутності іонної рідини  $[\text{BMIm}]\text{Br}$ .

Розплавлений тетрабутиламоній бромід (ТБАБ) може виступати в якості каталізатора в реакціях синтезу циклокарбонатів [70]. В результаті були отримані високі виходи при  $120\text{ }^\circ\text{C}$  і атмосферному тиску.

Диметиламінопіридин (ДМАП) та його похідні також використовуються як каталізатори у синтезу ЦК. Використовуючи 0,4 мол.% ДМАП, було

виявлено, що конверсія 85% може бути досягнута через 4 години при 120 °С під тиском 17 атмосфер. Результат можна покращити до 92% виходу, підвищивши тиск до 34 атмосфер [71].

Кислотні та основні властивості оксидів металів дозволяють їм взаємодіяти з полярними сполуками, такими як CO<sub>2</sub>. Адсорбція вуглекислого газу на поверхні оксидів металів є відомим процесом. Активація CO<sub>2</sub> оксидами металів використовується для каталізу синтезу циклічних карбонатів з епоксидів (рисунок 1.4.7), а легкість відновлення каталізатора та відділення його від продукту робить металооксидні каталізатори привабливими для вивчення та розробки [72, 73]. Проте, дана реакція вимагає жорстких умов: температура понад 150°C та тиск 80 атм.

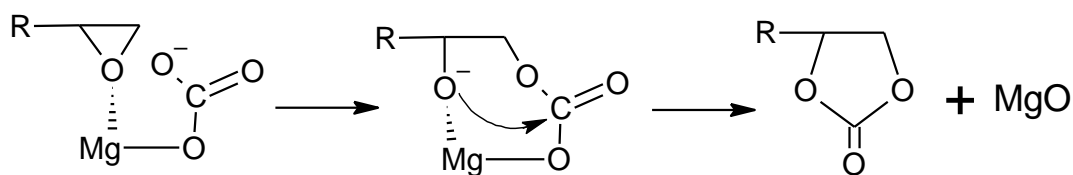


Рисунок 1.4.7 – Схема синтезу ЦК, каталізованого оксидом магнію

Отже, НПУ – екологічна альтернатива звичайним ізоціанатним поліуретанам. Завдяки особливостям синтезу, цей клас полімерів є безпечним у використанні та виробництві. Зручним шляхом їх синтезу є реакція поліприєднання між поліамінами та циклокарбонатами. Перевагами такого синтезу є відсутність побічних речовин та використання розчинників і токсичних ізоціанатів, а також утворення функціональних продуктів – гідроксиполіуретанів. Циклокарбонати є зеленою альтернативою ізоціанатам, їх перевагами є відсутність фосгену та утилізація вуглекислого газу в процесі синтезу, простота утворення та відсутність побічних реакцій. Використання рослинних олій у синтезі поліуретанів є методом зробити цей клас ще екологічнішим, адже є широко доступними, дешевими, безпечними, фізично та хімічно стабільними, а також здатні до біологічного розкладання.

## 2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

### 2.1 Очистка розчинників і реагентів.

Епоксидована соєва олія (ЕСО), тетрабутиламоній бромід (ТБАБ), ізофорондіамін (ІФДА), етилендіамін (ЕДА), мета-фенілендіамін (мФДА) були придбані у фірми Merck та використані без попередньої очистки, етанол був попередньо очищений методом перегонки.

### 2.2 Методи синтезу

#### *Синтез епоксидциклокарбонатів соєвої олії*

Синтез епоксидциклокарбонатів соєвої олії (ЕЦКСО) здійснювали в автоклаві шляхом пропускання  $\text{CO}_2$  через реакційну суміш: в реактор високого тиску зважують 150 г епоксидованої соєвої олії. Додають 7 г (5 мас. %) каталізатора – тетрабутиламоній броміду [74]. Закривають реактор та виставляють температуру – 120 °С. У систему пускають вуглекислий газ. Відстежують час реакції (враховуючи, що за температури нижче 90 °С реакція практично не йде).

Впродовж реакції відбирають фракції зі співвідношенням епоксидних та циклокарбонатних груп = 70:30; 55:45; 25:75; 0:100.

#### *Синтез епоксиуретанів соєвої олії*

##### *Синтез епоксиуретану соєвої олії-11 (ЕУСО-11)*

У колбу зважили 4,5 г (1 екв) епоксидциклокарбоната-1 та додали 0,468 г (1,2 екв) ізофорондіаміна та ретельно перемішали. Реакція проходила за температури 75 °С.

### *Синтез епоксидурану соєвої олії-21 (EUSO-21)*

У колбу зважили 4,5 г (1 екв) епоксидциклокарбоната-2 та додали 0,756 г (1,2 екв) ізофорондіаміна та ретельно перемішали. Реакція проходила за температури 75 °С.

### *Синтез епоксидурану соєвої олії-31 (EUSO-31)*

У колбу зважили 4,5 г (1 екв) епоксидциклокарбоната-3 та додали 1,224 г (1,2 екв) ізофорондіаміна та ретельно перемішали. Реакція проходила за температури 75 °С.

### *Синтез уретану соєвої олії-1 (USO-1)*

У колбу зважили 4 г (1 екв) циклокарбоната соєвої олії та додали 1,47 г (1,2 екв) ізофорондіаміна та ретельно перемішали. Реакція проходила за температури 75 °С.

### *Синтез епоксидурану соєвої олії-12 (EUSO-12)*

У колбу зважили 4,5 г (1 екв) епоксидциклокарбоната-1 та додали 0,164 г (1,2 екв) етилендіаміна та ретельно перемішали. Реакція проходила за температури 75 °С.

### *Синтез епоксидурану соєвої олії-22 (EUSO-22)*

У колбу зважили 4,5 г (1 екв) епоксидциклокарбоната-2 та додали 0,264 г (1,2 екв) етилендіаміна та ретельно перемішали. Реакція проходила за температури 75 °С.

### *Синтез епоксидурану соєвої олії-32 (EUSO-32)*

У колбу зважили 4,5 г (1 екв) епоксидциклокарбоната-3 та додали 0,432 г (1,2 екв) етилендіаміна та ретельно перемішали. Реакція проходила за температури 75 °С.

### *Синтез уретану соєвої олії-2 (УСО-2)*

У колбу зважили 4 г (1 екв) циклокарбоната соєвої олії та додали 0,516 г (1,2 екв) етилендіаміна та ретельно перемішали. Реакція проходила за температури 75 °С.

### *Синтез епоксидуретану соєвої олії-13 (ЕУСО-13)*

У колбу зважили 4,5 г (1 екв) епоксидциклокарбоната-1 та додали 0,3 г (1,2 екв) м-фенілендіаміна та ретельно перемішали. Реакція проходила за температури 75 °С.

### *Синтез епоксидуретану соєвої олії-23 (ЕУСО-23)*

У колбу зважили 4,5 г (1 екв) епоксидциклокарбоната-2 та додали 0,48 г (1,2 екв) м-фенілендіаміна та ретельно перемішали. Реакція проходила за температури 75 °С.

### *Синтез епоксидуретану соєвої олії-33 (ЕУСО-33)*

У колбу зважили 4,5 г (1 екв) епоксидциклокарбоната-3 та додали 0,78 г (1,2 екв) м-фенілендіаміна та ретельно перемішали. Реакція проходила за температури 75 °С.

### *Синтез уретану соєвої олії-3 (УСО-3)*

У колбу зважили 4 г (1 екв) циклокарбоната соєвої олії та додали 0,93 г (1,2 екв) м-фенілендіаміна та ретельно перемішали. Реакція проходила за температури 75 °С.

## 2.3 Методи дослідження синтезованих сполук

### *Методика потенціометричного титрування епоксидних груп*

Вміст епоксидних груп встановлювали методом потенціометричного титрування: (0,15-0,6) г олігомеру розчиняли в 15 мл толуолу, додавали 10мл 0,3М розчину хлоридної кислоти в ПС, лишали на півгодини для

проходження реакції та титрували 0,2Н розчином лугу. Вміст епоксидних груп визначали за формулою:

$$\%EG = \frac{(V_x - V) * 0,043045 * N_{\text{лугу}}}{m_{\text{наважки}}} * 100,$$

де  $V_x$  – об'єм лугу, витрачений на титрування холостої проби

$V$  – об'єм лугу, витрачений на титрування олігомерної проби

$N_{\text{лугу}}$  – нормальність розчину лугу

$M_{\text{наважки}}$  – маса розчиненого олігомеру

0,043045 – вміст епоксидних груп, відповідний 0,1мл 0,1Н розчину лугу.

#### *Метод проведення інфрачервоного дослідження*

Хід реакції та будову всіх сполук встановлювали методом ІЧ-спектроскопії. Спектри знімали на спектрометрі з Фур'є перетворенням Tensor 37 фірми «Bruker» (Німеччина).

Зразки, що є в'язкими рідинами, готують у вигляді розмазаної на пластині хлориду натрію (NaCl) краплі товщиною близько 50 мкм. Спектри знімають в діапазоні (600-4000)  $\text{см}^{-1}$ . Зразки, що є плівками, знімали за допомогою методу порушеного повного внутрішнього відбиття.

#### *Метод вимірювання реологічних характеристик олігомерів*

Реологічні характеристики олігомерів досліджували на реометрі марки AR 2000ex з вимірювальною системою площина-площина. Випробування проводили за температури 20°C методом вимірювання реологічних характеристик у потоці.

### *Методи дослідження термічної стійкості зразків*

Методом термогравіметричного аналізу (ТГА) досліджено термостабільність синтезованих олігомерів на термогравіметричному аналізаторі TGA Q50 („TA Instruments”, США) в температурному інтервалі (0 – 700) °С за швидкості нагріву 20 °С/хв.

Теплоємність зразків вимірювали методом диференційної скануючої калориметрії (ДСК) за допомогою диференціального калориметру Mettler Toledo Star SW7.00 („TA Instruments”, США) у температурному інтервалі (мінус 90 – 160) °С в атмосфері повітря, маса зразків становила близько (7-9) мг, швидкість нагріву 10 °С/хв. Температуру склування  $T_c$ , зразків визначали на напіввисоті відповідних стрибків теплоємності.

### *Метод дослідження фізико-механічних характеристик епоксиретанів соєвої олії*

Дослідили фізико-хімічні характеристики одержаних епоксиретанів. Міцність на розрив і відносне подовження при розриві, визначали на механічній розривній машині РМ-400 (Іваново, Росія), відповідно до стандарту ISO 527-1993 (Е) при швидкості 10 мм/хв. Зразки приготували у вигляді плівок у формі гантелі з тестованою частиною – довжиною 30 мм, шириною 50 мм, товщиною 1 мм. Проведено від двох до трьох паралельних дослідів.

### 3 ОБГОВОРЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ

#### 3.1 Синтез та дослідження епоксидциклокарбонатів соєвої олії

Для отримання полімерних матеріалів з заданими властивостями на основі соєвої олії (СО) були синтезовані епоксидциклокарбонати шляхом карбонізації (ЕЦКСО) оксиранового кільця епоксидованої соєвої олії (ЕСО) (схема 3.1.1) в автоклаві за температури 120 °С і тиску (4-5) атм шляхом пропускання CO<sub>2</sub> через реакційну суміш з використанням ТБАБ в якості каталізатора. Реакція повністю пройшла за 1200 хв (20 годин). По ходу реакції через певні проміжки часу відбиралися фракції з різною кількістю циклокарбонатних груп (ЦКГ), що утворилися та епоксидних груп (ЕГ), які залишилися (співвідношення епоксидних та циклокарбонатних груп = 70:30; 55:45; 25:75; 0:100). Реакцію контролювали методом ІЧ-спектроскопії по утворенню та зростанню циклокарбонатної смуги при 1802 см<sup>-1</sup> та зменшенню смуг ЕГ при 849 см<sup>-1</sup> і 825 см<sup>-1</sup>.

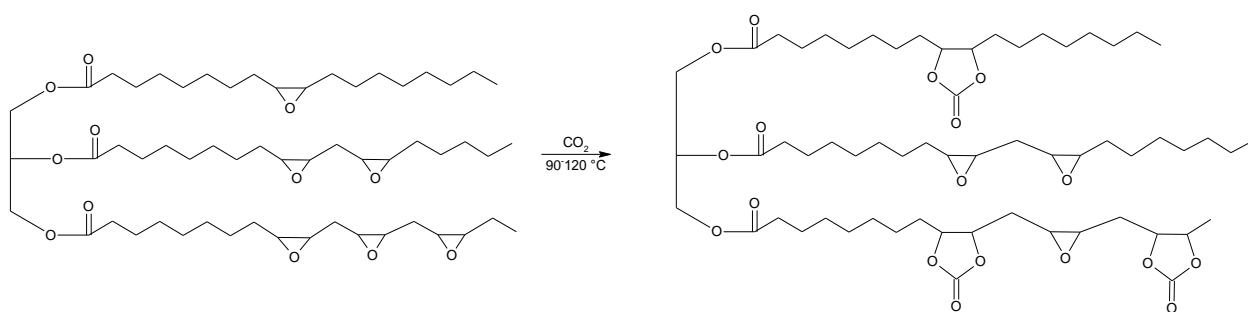


Схема 3.1.1 – Синтез епоксидциклокарбонатів соєвої олії

Вміст епоксидних груп в олігомерах визначали шляхом потенціометричного титрування епоксидних груп. Відсоток циклокарбонатних груп перераховували, виходячи з відсотку оксиранових.

Вміст епоксидних та циклокарбонатних груп в отриманих олігомерах наведено в таблиці 3.1.1

Таблиця 3.1.1 – Співвідношення епоксидних та циклокарбонатних груп у відібраних фракціях

| Зразок  | Вміст ЕГ, % | ЕГ/ЦКГ | Час реакції, хв |
|---------|-------------|--------|-----------------|
| ЕСО     | 14,7        | 100/0  | 0               |
| ЕЦКСО-1 | 10,51       | 70/30  | 80              |
| ЕЦКСО-2 | 7,87        | 55/45  | 326             |
| ЕЦКСО-3 | 3,73        | 25/75  | 810             |
| ЦКСО    | 0           | 0/100  | 1740            |

ІЧ-спектроскопічні дослідження олігомерів (рисунок 3.1.1) показали, що в процесі реакції поряд зі смугою поглинання валентних коливань С=О естерної групи  $1742\text{ см}^{-1}$ , яка присутня у ЕСО і у процесі реакції залишається незмінною, з'являється і збільшується нова смуга коливань С=О циклокарбонатних груп при  $1803\text{ см}^{-1}$ . В результаті реакції ЕСО з  $\text{CO}_2$  зменшуються смуги поглинання епоксидних груп при  $850\text{ см}^{-1}$  і  $823\text{ см}^{-1}$  (рисунок 3.1.3) та спостерігаються зміни в області  $(1100-1300)\text{ см}^{-1}$ , де прописуються смуги коливань груп С-О-С ЦКГ, що свідчать про перетворення епоксидних груп у циклокарбонатні.

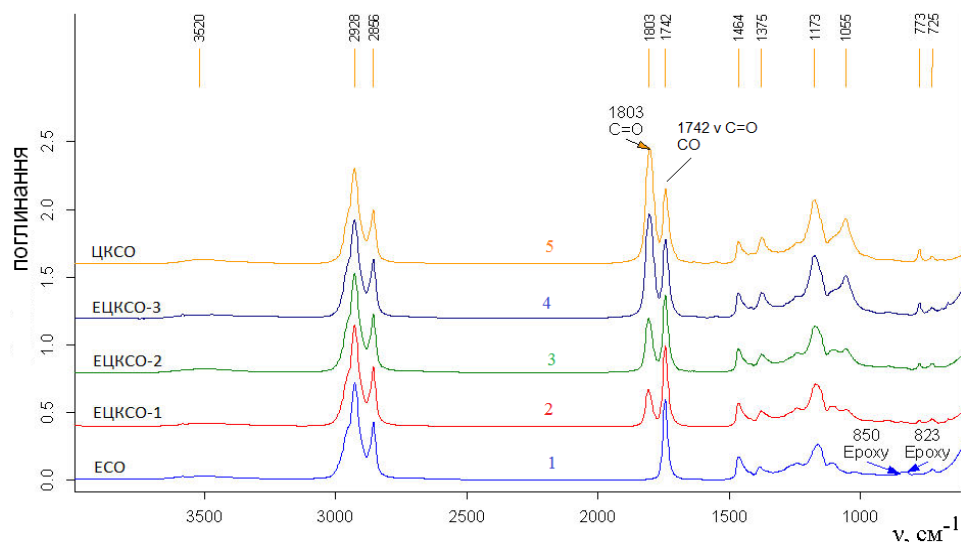
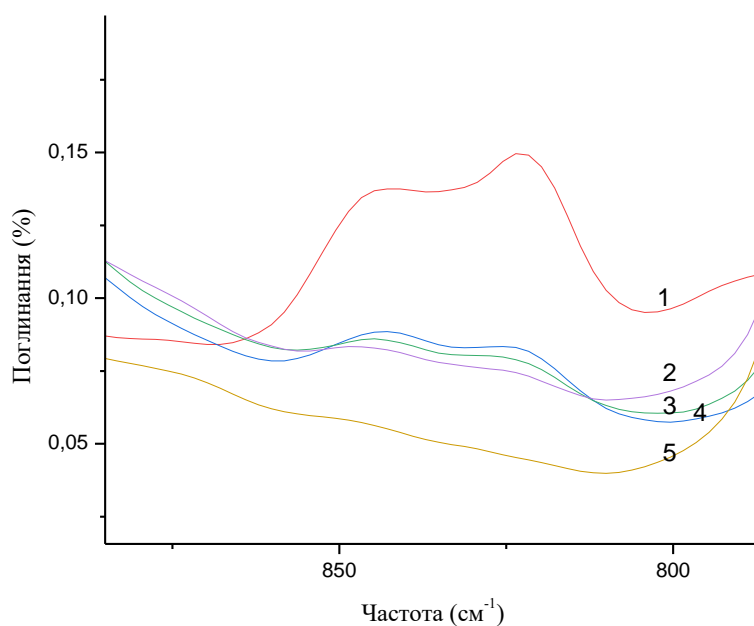


Рисунок 3.1.2 – ІЧ-спектри ЕСО, ЦКСО та ЕЦК на основі соєвої олії



1 – ЕСО; 2 – ЕЦКСО-3; 3 – ЕЦКСО-2; 4-ЕЦКСО-1; 5 – ЦКСО

Рисунок 3.1.3 – ІЧ-спектри зразків в області (875-775)  $\text{cm}^{-1}$

Кінетичні дослідження утворення ЦКСО виконані методом ІЧ-спектроскопії по зростанню смуги карбонатних груп та зменшенню смуг епоксидних груп у часі показало, що процес утворення ЦК груп відбувається

рівномірно і завершується через 1200 хв (20 годин) при повному перетворенні ЕГ у ЦКГ (утворення ЦКСО) (рисунок 3.1.4).

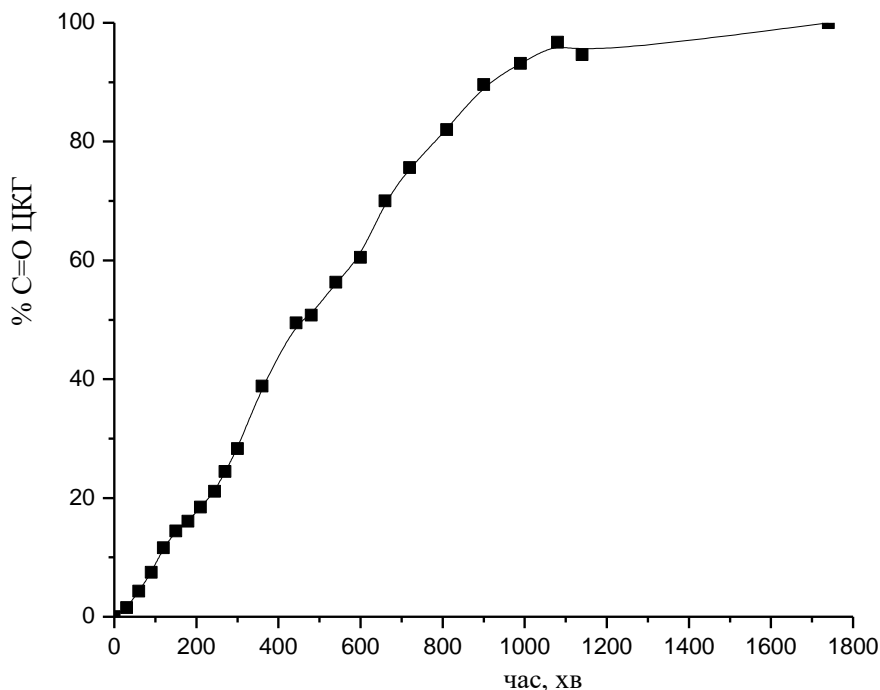


Рисунок 3.1.4 – Кінетичні закономірності карбонізації ЕСО за методом ІЧ-спектроскопії

Досліджено в'язкісні характеристики СО, ЕСО, ЦКСО та проміжних зразків (ЕЦКСО). Реологічні дослідження олігомерів проводили на реометрі марки AR 2000ex з вимірювальною системою площина-площина. Випробування проводили за температури 20°C методом вимірювання реологічних характеристик у потоці (рисунок 3.1.5). За результатами досліджено залежності в'язкості від швидкості зсуву (таблиця 3.1.2, рисунок 3.1.6).

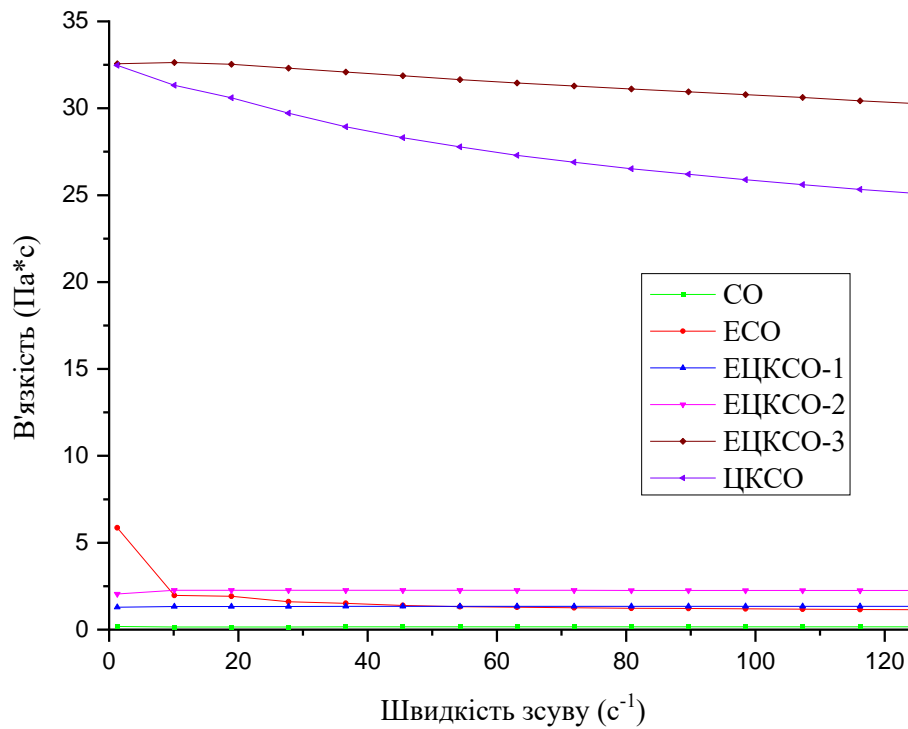


Рисунок 3.1.5 – Залежність в'язкості зразків олігомерів від швидкості зсуву

Таблиця 3.1.2 – В'язкісні характеристики олігомерів швидкості зсуву  $63,12 s^{-1}$

| Зразок                             | В'язкість, Па*с |
|------------------------------------|-----------------|
| Соєва олія                         | 0,16            |
| Епоксидована соєва олія            | 1,29            |
| Епоксидциклокарбонат соєвої олії 1 | 1,34            |
| Епоксидциклокарбонат соєвої олії 2 | 2,26            |
| Епоксидциклокарбонат соєвої олії 3 | 31,46           |
| Циклокарбонат соєвої олії          | 27,29           |

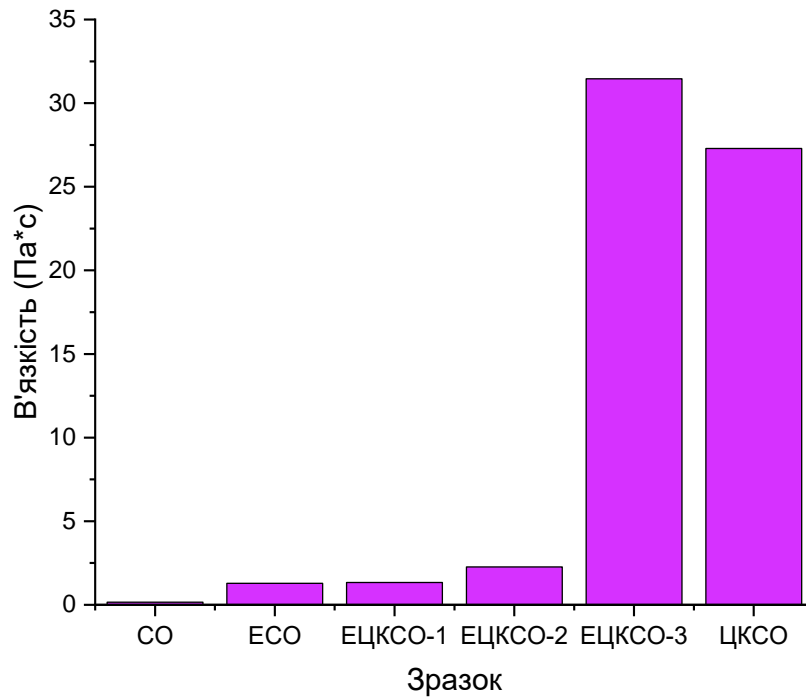


Рисунок 3.1.6 – В'язкість зразків за температури 20 °С при швидкості зсуву 63,12 с<sup>-1</sup>

В'язкість зразків зростає з 0,16 Па\*с до 31,46 Па\*с зі збільшенням вмісту циклокарбонатних груп у ряді CO → ECO → ЕЦКСО-1 → ЕЦКСО-2 → ЦКСО → ЕЦКСО-3, що може бути пов'язано зі збільшенням міжмолекулярної взаємодії між циклокарбонатними, естерними та епоксидними функціональними групами.

Методом термогравіметричного аналізу (ТГА) досліджено термостабільність синтезованих олігомерів (рисунок 3.1.7, 3.1.8, таблиця 3.1.3) в температурному інтервалі (0 – 700) °С за швидкості нагріву 20 °С/хв.

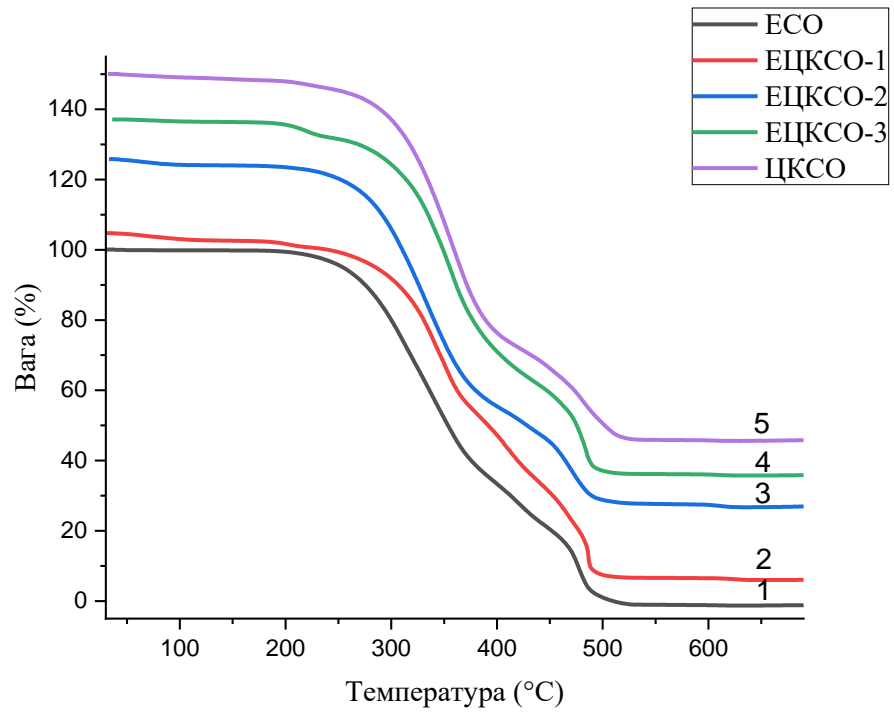


Рисунок 3.1.7 – Криві термічного аналізу ЕЦКСО, ЕСО та ЦКСО

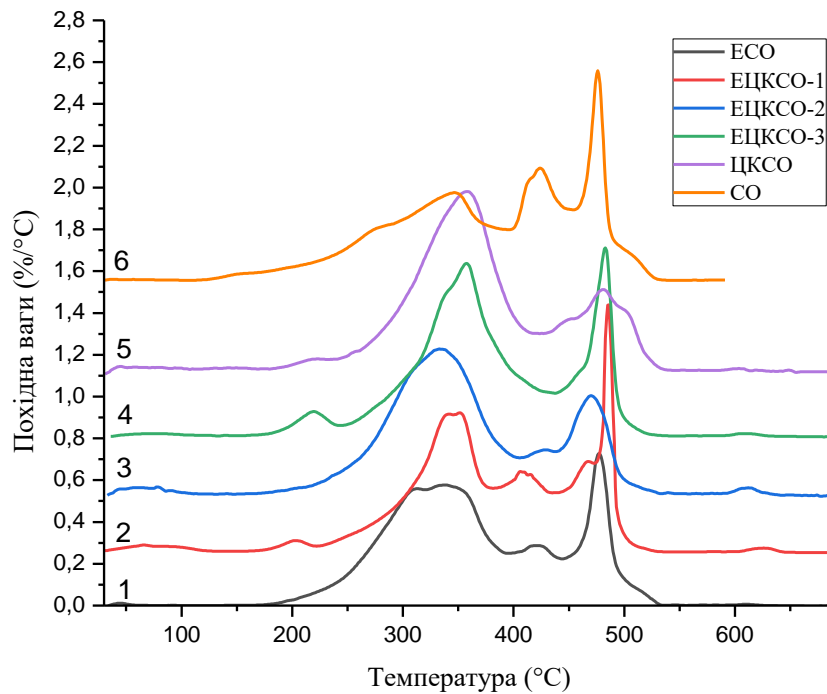


Рисунок 3.1.8 – Диференційний графік залежності втрати ваги зразків від температури

Показано, що синтезовані епоксидциклокарбонатні олігомери СО характеризуються трьома стадіями втрати ваги. Вони є термостійкими, оскільки основна втрата ваги починається за температури більше 200 °С.

Таблиця 3.1.3 – Експериментальні параметри кривих ТГА олігомерів на основі модифікованої соєвої олії

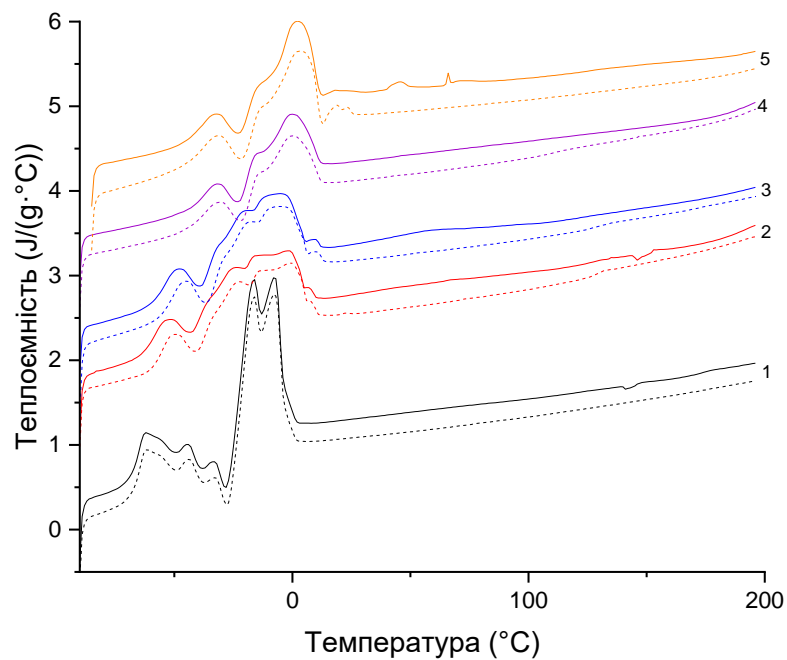
| Зразок  | T <sub>Н1</sub> початку першого переходу, °С | T <sub>Н2</sub> початку другого переходу, °С | T <sub>max1</sub> швидкості втрати ваги, °С | T <sub>max2</sub> швидкості втрати ваги, °С | % незгораючого залишку |
|---------|--|--|---|---|------------------------|
| ЕСО     | 137  | 470  | 339   | 477   | 0                      |
| ЕЦКСО-1 | 112  | 482  | 351   | 485   | 1,5                    |
| ЕЦКСО-2 | 115  | 455  | 333   | 470   | 1,0                    |
| ЕЦКСО-3 | 117  | 469  | 357   | 482   | 0                      |
| ЦКСО    | 114  | 470  | 357   | 482   | 0                      |

Одержані ЕЦКСО олігомери були досліджені методом диференційної скануючої калориметрії (ДСК) (рисунки 3.1.9, таблиця 3.1.4). Теплоємність зразків вимірювали у температурному інтервалі (мінус 100 – 195) із швидкістю нагрівання 10 °С /хв.

Таблиця 3.1.4 – Характеристики переходів у зразках за даними ДСК

| Зразок              | T <sub>c1</sub> , °С | ΔC <sub>p1</sub> , Дж/Г·К | T <sub>п2</sub> , °С | ΔC <sub>p2</sub> , Дж/Г·К | T <sub>кр3</sub> , °С | ΔC <sub>p3</sub> , Дж/Г·К |
|---------------------|----------------------|---------------------------|----------------------|---------------------------|-----------------------|---------------------------|
| 1                   | 2                    | 3                         | 4                    | 5                         | 6                     | 7                         |
| ЕСО (1 прогрів)     | -72,5                | 1,0944                    | -11,0                | 3,2502                    | -42,5                 | 1,42336                   |
| ЕСО (2 прогрів)     | -71,0                | 1,1239                    | -10,0                | 3,3943                    | -42,5                 | 1,5774                    |
| ЕЦКСО-1 (1 прогрів) | -68,0                | 0,9963                    | -4,5                 | 2,2684                    | -30,5                 | 1,8480                    |
| ЕЦКСО-1 (2 прогрів) | -65,0                | 1,0625                    | -3,0                 | 2,3663                    | -31,5                 | 1,8772                    |

| 1                      | 2     | 3      | 4    | 5      | 6     | 7      |
|------------------------|-------|--------|------|--------|-------|--------|
| ЕЦКСО-2<br>(1 прогрів) | -67,5 | 0,9446 | -3,0 | 2,3500 | -27,5 | 1,8740 |
| ЕЦКСО-2<br>(2 прогрів) | -64,0 | 0,9493 | 0,5  | 2,2961 | -28,0 | 1,8130 |
| ЕЦКСО-3<br>(1 прогрів) | -57,5 | 1,1374 | 1,0  | 2,4079 | -22,0 | 1,4173 |
| ЕЦКСО-3<br>(2 прогрів) | -58,0 | 1,0219 | 0    | 2,2535 | -21,5 | 1,2716 |
| ЦКСО<br>(1 прогрів)    | -54,5 | 1,1079 | 2,0  | 2,6342 | -22,0 | 1,3296 |
| ЦКСО<br>(2 прогрів)    | -56,0 | 0,9268 | 1,0  | 2,3570 | -21,0 | 1,1367 |



1 – ЕСО, 2 – ЕЦКСО-1, 3 – ЕЦКСО-2, 4 – ЕЦКСО-3, 5 – ЦКСО

Суцільна лінія – 1 прогрів, Пунктирна лінія – 2 прогрів

Рисунок 3.1.9 – Температурні залежності теплоємності синтезованих олігомерів

Показано, що синтезовані зразки є аморфно-кристалічними олігомерами, для яких характерним є явище холодної кристалізації, що спостерігається в температурному діапазоні мінус 50 °С – мінус 25 °С. Перехід склування аморфної фази спостерігаються в області температур мінус 70 °С – мінус 30 °С з поступовим збільшенням температури склування. Широкий перехід плавлення кристалічної фази спостерігається в області 25 °С – 0 °С.

При використанні методу ДСК криві зразків (рисунок 3.1.9) за однакових умов нагрівання свідчать про різні максимуми піків, позиція яких змінюється з закономірністю, відповідно до складу (криві 2-5 мають пік на 4°С, який стає більш виразним зі збільшенням кількості циклокарбонатних груп), що ймовірно свідчить про вплив функціональних груп на фазову структуру та температуру плавлення тригліцеридів. У зразків спостерігається тенденція збільшення температур склування, плавлення та кристалізації зі збільшенням вмісту ЦКГ.

Таким чином, одержано епоксидні циклокарбонати з різним співвідношенням епоксидних та циклокарбонатних груп для та досліджено їх властивості. Одержані олігомери в подальшому були використані для синтезу епоксидуретанів.

### 3.2 Синтез та дослідження епоксидуретанів соєвої олії

Було досліджено процес утворення неізоціанатних уретанепоксидів при взаємодії ЕЦКСО з амінами різної хімічної природи.

Епоксидуретани на основі епоксидних циклокарбонатів соєвої олії отримали шляхом реакції поліпрієднання між циклокарбонатними групами ЕЦКСО та амінними групами циклічного ізофорондіаміну, аліфатичного етилендіаміну та ароматичного м-фенілендіаміну в еквівалентних співвідношеннях 1:1,2, що

показано на схемах 3.2.1, 3.2.2 та 3.2.3. Властивості отриманих сполук наведено в таблиці 3.2.1.

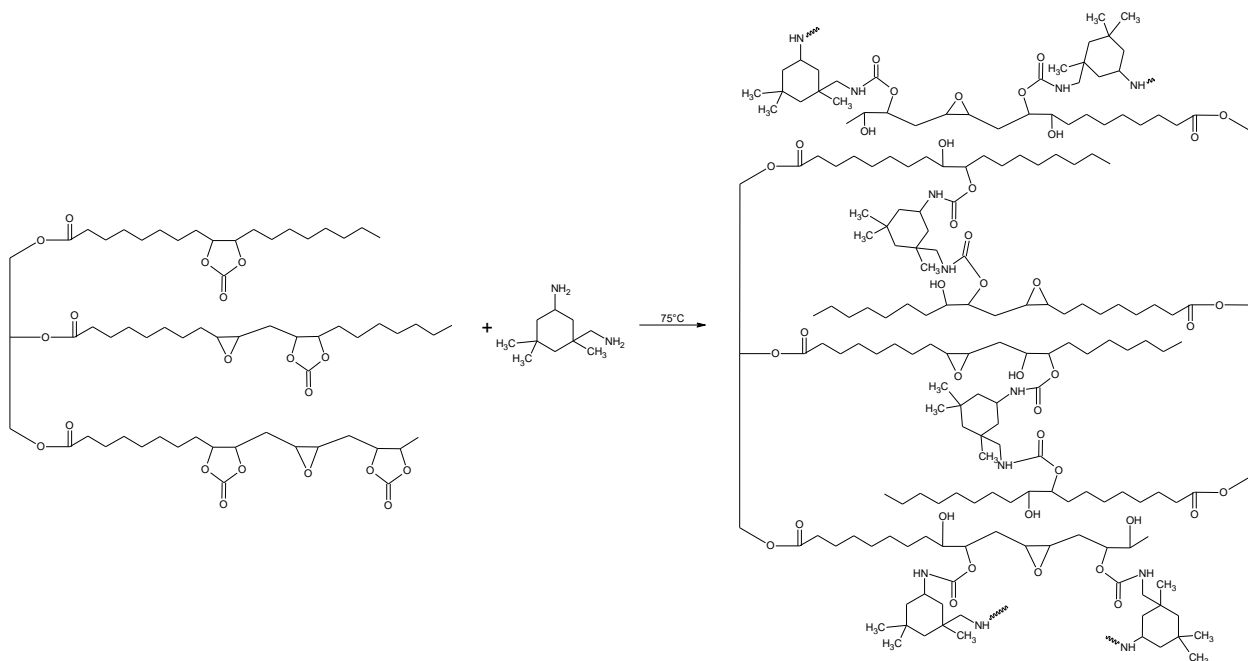


Схема 3.2.1 – Синтез уретанів на основі епоксидциклокарбонатів соєвої олії та ізофорондіаміну

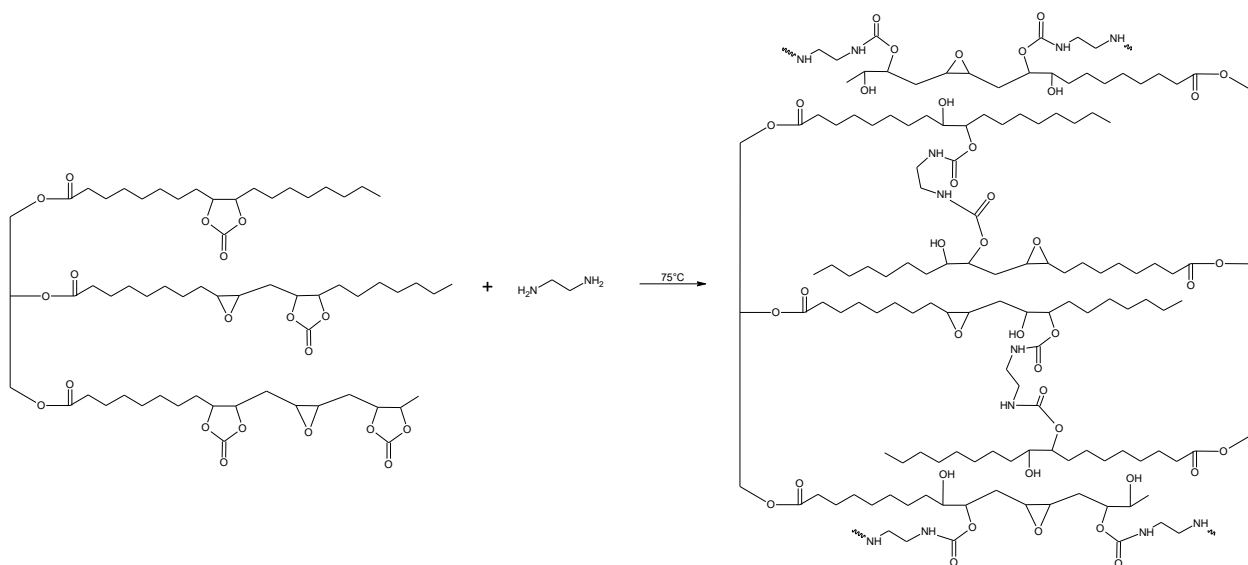


Схема 3.2.2 – Синтез уретанів на основі епоксидциклокарбонатів соєвої олії та етилендіаміну

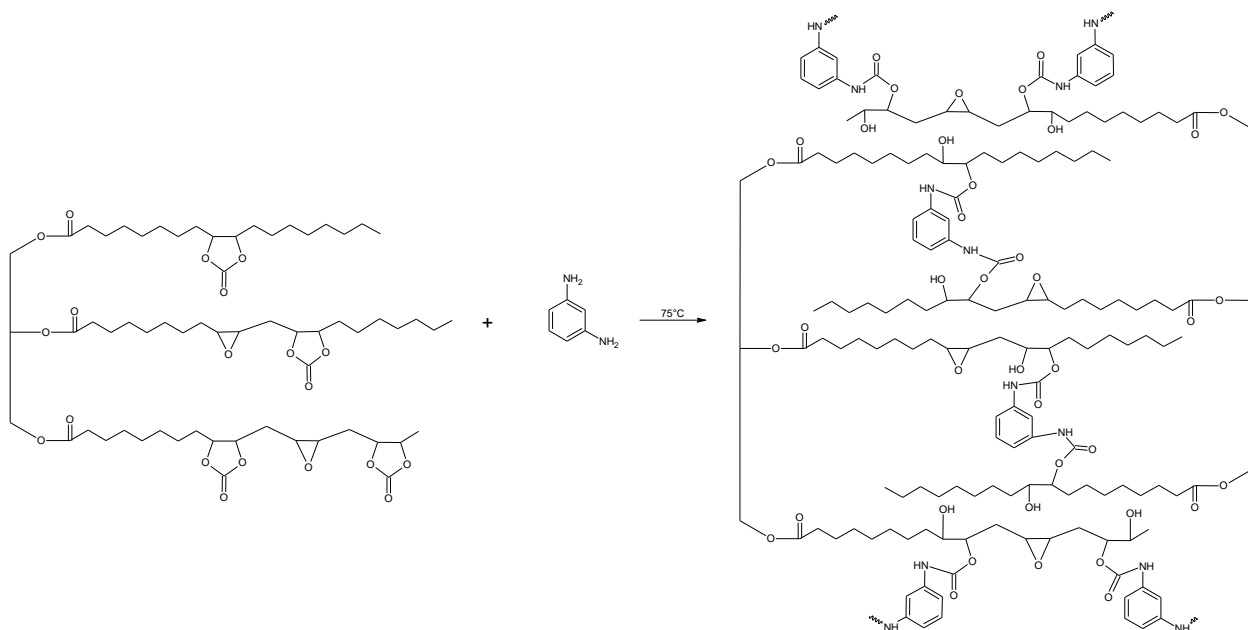


Схема 3.2.2 – Синтез уретанів на основі епоксциклокарбонатів соєвої олії та м-фенілендіаміну

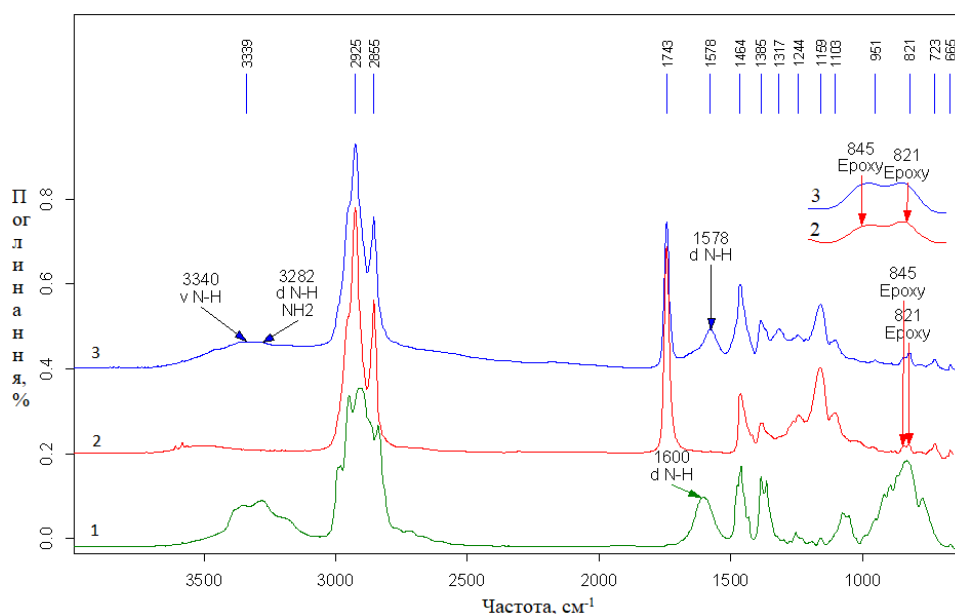
Таблиця 3.2.1 – Характеристики отриманих епоксиуретанів

| Шифр    | Олігомер | Амін  | Зовнішній вигляд                  |
|---------|----------|-------|-----------------------------------|
| ЕУСО-11 | ЕЦКСО-1  | ІФДА  | Світло-жовта в'язка рідина        |
| ЕУСО-21 | ЕЦКСО-2  | ІФДА  | Помаранчева тверда речовина       |
| ЕУСО-31 | ЕЦКСО-3  | ІФДА  | Жовта тверда речовина             |
| УСО-1   | ЦКСО     | ІФДА  | Жовто-помаранчева тверда речовина |
| ЕУСО-12 | ЕЦКСО-1  | ЕДА   | Світло-жовта в'язка рідина        |
| ЕУСО-22 | ЕЦКСО-2  | ЕДА   | Помаранчева в'язка рідина         |
| ЕУСО-32 | ЕЦКСО-3  | ЕДА   | Помаранчева тверда речовина       |
| УСО-2   | ЦКСО     | ЕДА   | Багряна тверда речовина           |
| ЕУСО-13 | ЕЦКСО-1  | м-ФДА | Коричнева рідина                  |
| ЕУСО-23 | ЕЦКСО-2  | м-ФДА | Темно-червона рідина              |
| ЕУСО-33 | ЕЦКСО-3  | м-ФДА | Темно-червона в'язка рідина       |
| УСО-3   | ЦКСО     | м-ФДА | Темно-червона в'язка рідина       |

При взаємодії ЕЦКСО з амінами різної природи спостерігається така закономірність: зі збільшенням вмісту ЦКГ збільшуються в'язкість продукту та швидкість уретаноутворення. Ароматичні аміни (м-ФДА) не реагують з циклокарбонатними групами ЕЦКСО, аліфатичні (ЕДА) реагують повільно, не

утворюючи продукту з бажаними властивостями, а циклічні аміни (ІФДА) реагують з утворенням уретанів з характеристиками, найбільш підходящими для використання, що доведено методом ІЧ-спектроскопії (рисунок 3.2.2, 3.1.3, 3.1.4).

Оскільки при взаємодії ЕЦКСО з амінами різної хімічної природи в ІЧ-спектрах не спостерігалися зміни в області поглинань епоксидних груп, була проведена модельна реакція між епоксидованою соєвою олією та ізофорондіаміном при мольному співвідношенні 1:1 (рисунок 3.2.1). Показано, що  $\alpha,\beta$ -заміщена оксиранова група епоксидованої соєвої олії є неактивною у реакції з амінами, про що свідчить відсутність змін у смугах поглинання, що відповідають епоксидним групам (рисунок 3.2.1). Для пришвидшення реакції вирішили додати каталізатор – УП-606/2, котрий містить третинні аміногрупи. Каталізатор додали в кількості 1 % по масі. Реакцію продовжили за температури 80 °С. Відсутність змін у області коливань оксиранового кільця ІЧ-спектрів зразків свідчить про те, що реакція не йде, а отже, епоксидна група епоксидованої соєвої олії є неактивною в реакції з амінами за даних умов.

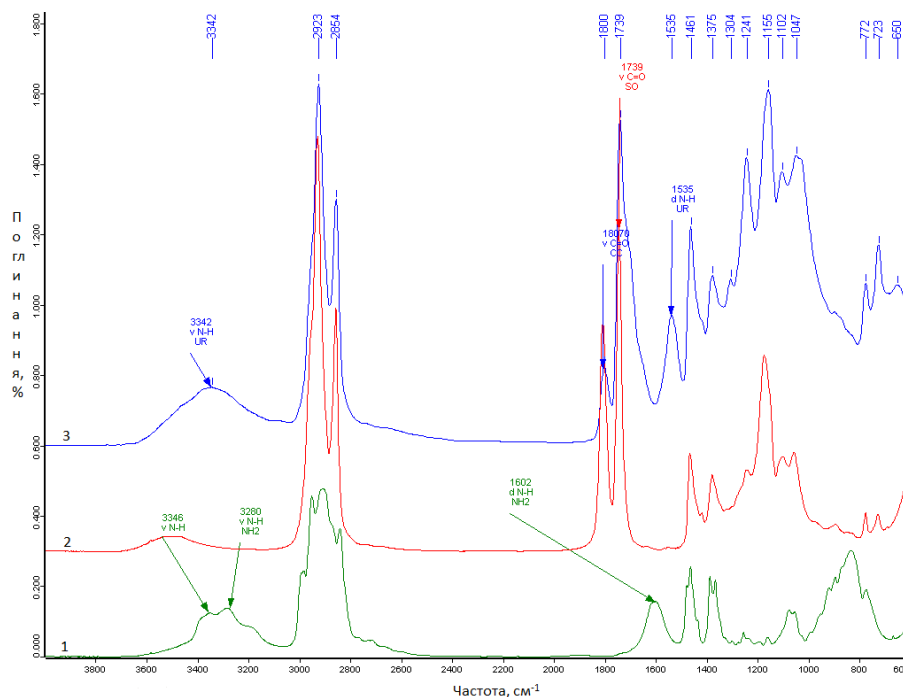


1 – ІФДА, 2 – ЕСО, 3 – продукт реакції ЕСО та ІФДА

Рисунок 3.2.1 – ІЧ-спектр взаємодії ЕСО та ІФДА

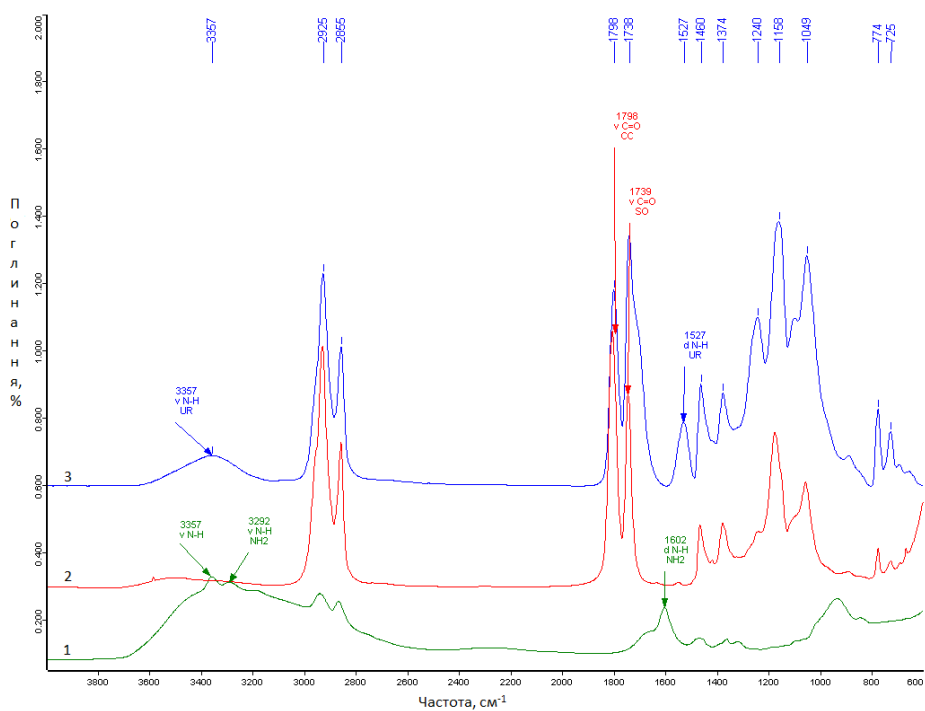
При взаємодії ЕЦКСО з м-ФДА не спостерігається змін у ІЧ-спектрах, які б свідчили про уретаноутворення. Залишаються незмінними смуги валентних та деформаційних коливань N-H зв'язків первинної аміногрупи ( $3374\text{ см}^{-1}$  та  $1622\text{ см}^{-1}$ , відповідно), валентних коливань C=O зв'язків циклокарбонатної групи ( $1800\text{ см}^{-1}$ ), не утворюється смуга деформаційних коливань N-H зв'язків уретанових груп, валентних коливань C=O зв'язків уретанових груп, валентних коливань O-H зв'язків гідроксильних груп, не спостерігається змін в області коливань C-O-C зв'язків ( $1000\text{ см}^{-1}$  –  $1300\text{ см}^{-1}$ ). Видимих змін у спектрах через певні проміжки часу немає.

При дослідженні взаємодії ЕЦКСО з ЕДА методом ІЧ-спектроскопії спостерігаються зміни, що свідчать про уретаноутворення: зменшується смуга валентних коливань C=O зв'язків циклокарбонатних груп ( $1800\text{ см}^{-1}$ ), смуги валентних та деформаційних коливань N-H зв'язків первинної аміногрупи ( $3289\text{ см}^{-1}$  та  $1600\text{ см}^{-1}$ , відповідно), утворюється смуга деформаційних коливань N-H зв'язків уретанових груп ( $1531\text{ см}^{-1}$ ), валентних коливань C=O зв'язків уретанових груп, яка прописується плечем до смуги валентних коливань C=O зв'язків естерних груп соєвої олії, яка залишається незмінною, утворюється суцільний пік в області ( $3600$  –  $3100$ )  $\text{см}^{-1}$ , куди входять валентні коливання N-H зв'язків уретанових груп та валентні коливання O-H зв'язків гідроксильних груп. Істотних змін в області коливань C-O-C зв'язків ( $1000\text{ см}^{-1}$  –  $1300\text{ см}^{-1}$ ) не спостерігається. Внаслідок чого ми приходимо до висновку, що реакція не проходить до кінця.



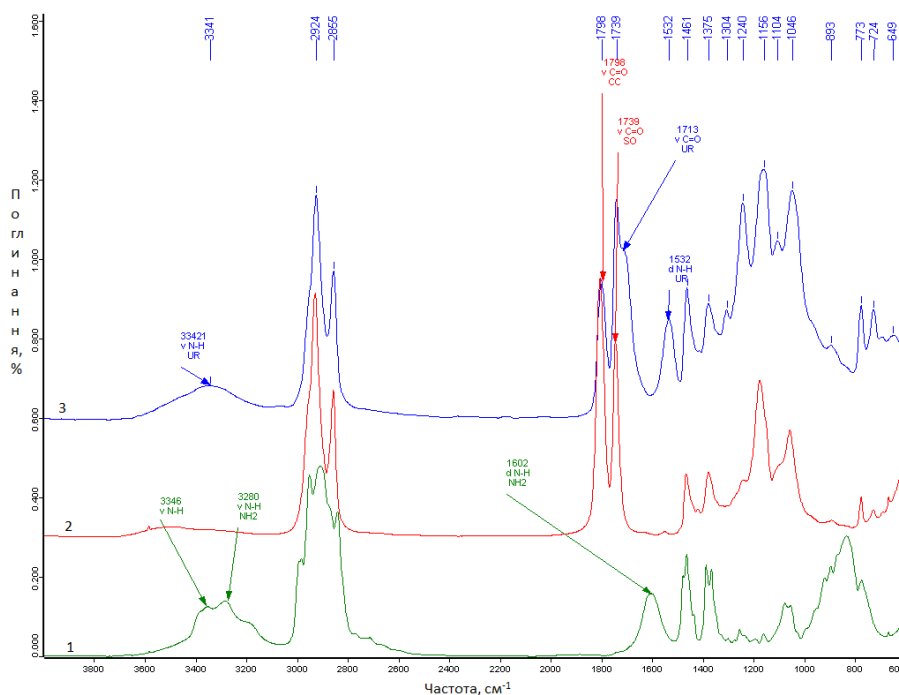
1 – ІФДА, 2 – ЕЦКСО-2, 3 – ЕУСО-21

Рисунок 3.1.2 – ІЧ-спектр ЕУСО-21 та вихідних сполук



1 – ІФДА, 2 – ЕЦКСО-3, 3 – ЕУСО-31

Рисунок 3.1.3 – ІЧ-спектр ЕУСО-31 та вихідних сполук



1 – ІФДА, 2 – ЦКСО, 3 – УСО-1

Рисунок 3.1.4 – ІЧ-спектр УСО-1 та вихідних сполук

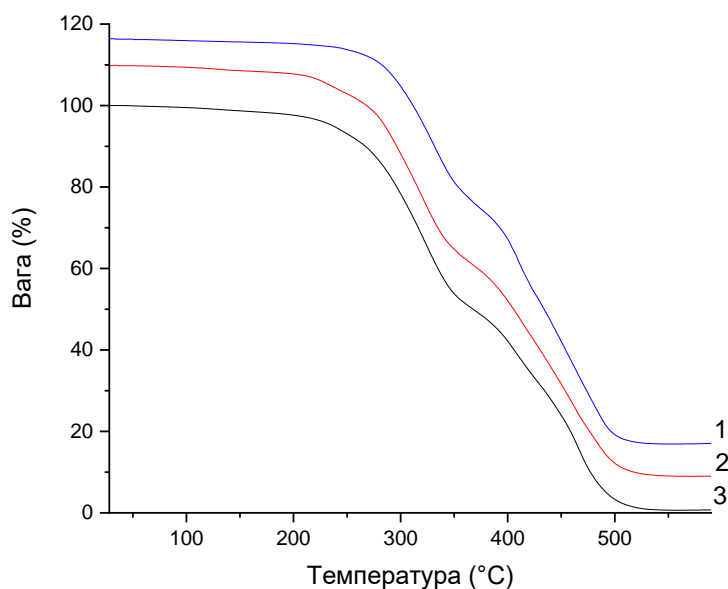
Методом ІЧ-спектроскопії підтверджено процес утворення уретанових груп при взаємодії циклокарбонатних груп ЕЦКСО та аміних груп ІФДА. В процесі реакції зникає смуга поглинань валентних коливань  $C=O$  зв'язків циклокарбонатної групи ( $\approx 1800 \text{ cm}^{-1}$ ), валентних та деформаційних коливань  $N-H$  зв'язків первинної аміногрупи ( $3280 \text{ cm}^{-1}$  та  $1602 \text{ cm}^{-1}$ , відповідно), утворюється суцільний пік в області  $3341 \text{ cm}^{-1}$ , куди входять валентні коливання  $N-H$  зв'язків уретанової аміногрупи та валентних коливань  $O-H$  зв'язків гідроксильних груп, що утворилися в процесі реакції, нова смуга валентних коливань  $C=O$  зв'язків уретанових груп ( $1713 \text{ cm}^{-1}$ ), що прописується плечем до смуги валентних коливань  $C=O$  зв'язків естерних груп соєвої олії, яка залишається незмінною, утворилася нова смуга деформаційних коливань  $N-H$  зв'язків уретанової групи ( $1532 \text{ cm}^{-1}$ ), а також спостерігаються зміни в області деформаційних коливань  $C-O-C$  зв'язків різних функціональних груп ( $1000-1300 \text{ cm}^{-1}$ ).

Таким чином, показано, що найефективнішим для утворення уретанепоксидів на основі соєвої олії неізоціанатним методом є циклічний ізофорондіамін.

Дослідження термічної стійкості отриманих уретанів методом ТГА показали, що синтезовані зразки характеризуються двома стадіями втрати ваги. Вони є термостійкими, оскільки основна втрата ваги починається за температури більше 200 °С (рисунок 3.2.5, рисунок 3.2.6, таблиця 3.2.2).

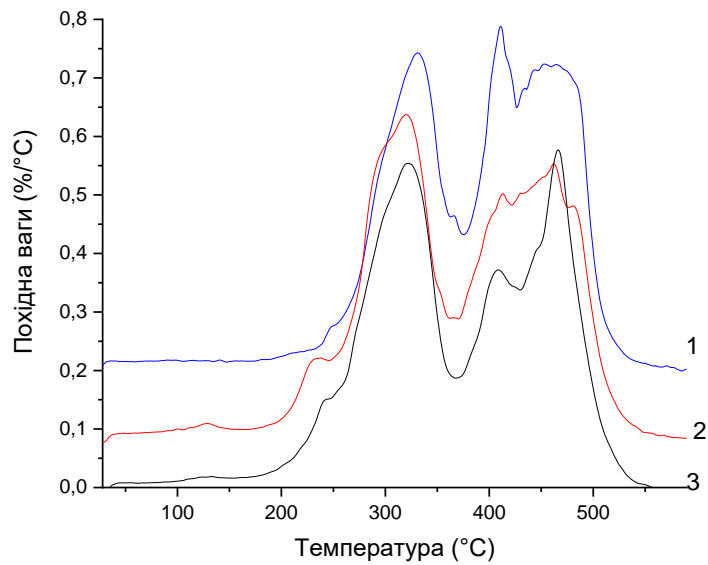
Таблиця 3.2.2 – Експериментальні параметри кривих ТГА епоксиретанів на основі модифікованої соєвої олії

| Зразок  | T <sub>Н1</sub> початку першого переходу, °С | T <sub>Н2</sub> початку другого переходу, °С | T <sub>max1</sub> швидкості втрати ваги, °С | T <sub>max2</sub> швидкості втрати ваги, °С | % незгораючого залишку |
|---------|--|--|---|---|------------------------|
| ЕУСО-21 | 198  | 379  | 330   | 411   | 0,8                    |
| ЕУСО-31 | 202  | 371  | 320   | 414   | 0                      |
| УСО-1   | 208  | 372  | 321   | 409   | 0,7                    |



1 – ЕУСО-21; 2 – ЕУСО-31; 3 – УСО-1

Рисунок 3.2.5 – Криві термічного аналізу отриманих полімерів



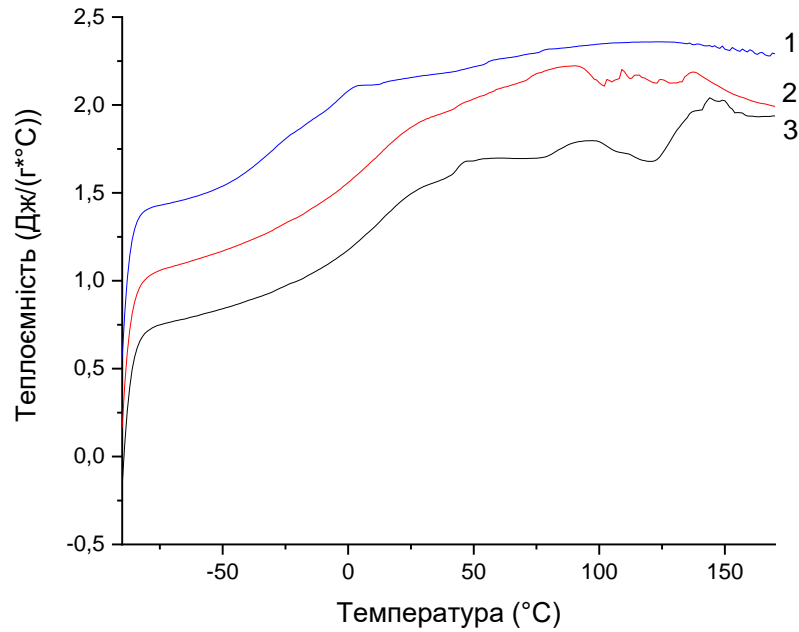
1 – ЕУСО-21; 2 – ЕУСО-31; 3 – УСО-1

Рисунок 3.2.6 – Диференційний графік залежності втрати ваги зразків від температури

Дослідження зразків методом ДСК (рисунок 3.2.7, таблиця 3.2.3) показали, що синтезовані зразки є аморфними сполуками. Перехід склування аморфної фази спостерігаються в області температур мінус 50 °С – мінус 30 °С з поступовим збільшенням температури склування.

Таблиця 3.2.3 - Характеристики переходів у зразках за даними ДСК

| Зразок  | $T_{c1}, ^\circ\text{C}$ | $\Delta C_{p1}, \text{Дж/Г}\cdot\text{К}$ | $T_{п2}, ^\circ\text{C}$ | $\Delta C_{p2}, \text{Дж/Г}\cdot\text{К}$ |
|---------|--------------------------|---|--------------------------|---|
| ЕУСО-21 | -50                      | 1,535                                     | -8                       | 1,970                                     |
| ЕУСО-31 | -45                      | 1,189                                     | -9                       | 1,145                                     |
| УСО-1   | -41                      | 0,875                                     | -1                       | 1,150                                     |



1 – ЕУСО-21; 2 – ЕУСО-31; 3 – УСО-1

Рисунок 3.2.7 – Температурні залежності теплоємності синтезованих поліуретанів, 2 прогрів

Дослідили фізико-хімічні характеристики одержаних епоксидуретанів. Для них міцність на розрив збільшується у ряду УСО-1 > ЕУСО-31 > ЕУСО-21 (таблиця 3.2.4). Тенденція збільшення міцності спостерігається зі збільшенням вмісту ЦК груп, що пояснюється більшою кількістю уретанових зв'язків та їх густиною.

Таблиця 3.2.4 - Механічні властивості отриманих уретанів

| Зразок  | Міцність на розрив $\sigma_{\text{розр}}$ , МПа | Відносне подовження при розриві $\epsilon$ , % |
|---------|---|--|
| ЕУСО-21 | 0,033   | 192,5  |
| ЕУСО-31 | 0,917   | 100,0  |
| УСО-1   | 1,042   | 183,5  |

З таблиці 3.2.4 та рисунку 3.2.8 видно, що максимальні значення відносного подовження має ЕУСО-21, який є гнучким, оскільки має малу кількість зшивок порівняно з іншими ЕУ.

З таблиці 3.2.4 та рисунку 3.2.9 видно, що максимальні значення міцності на розрив має УСО-1, який є міцним, оскільки має найбільшу кількість зшивок порівняно з іншими ЕПУ.

Дослідження фізико-механічних властивостей зразків показало, що найбільш оптимальним є поліуретан на основі циклокарбонату соєвої олії та ізофорондіаміну. Порівняно з епоксидуретанами, він має найбільшу міцність на розрив ( $\sigma_{\text{розривн}} = 1,04$  МПа), а також доволі високе відносне подовження при розриві (183,5 %), що робить його найкращим у використанні.

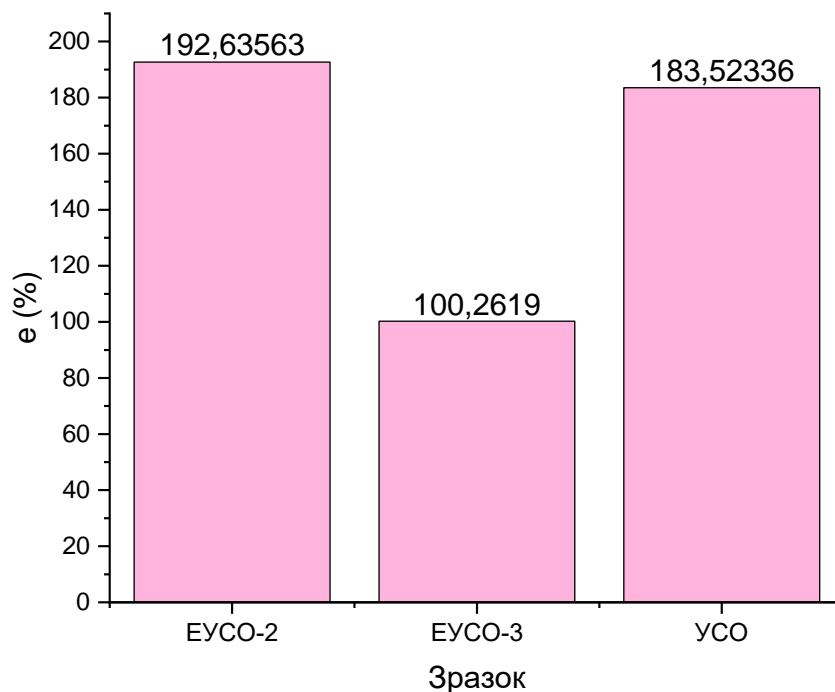


Рисунок 3.2.8 – Відносне подовження при розриві уретанів

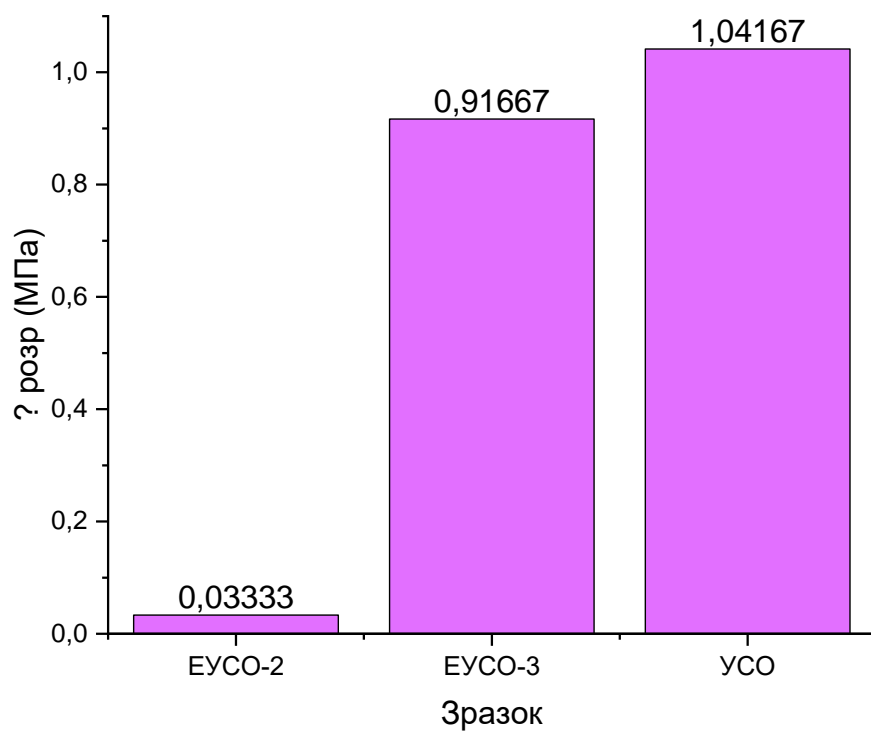


Рисунок 3.2.9 – Міцність на розрив отриманих уретанів

## ВИСНОВКИ

ПУ є дуже важливим класом полімерів, і більшість мономерів для їх синтезу на сьогоднішній день походять із викопних ресурсів. Однак через проблеми з навколишнім середовищем, розрідження нафти та коливання цін на неї, увага приділяється відновлюваній та екологічно безпечній сировині. Також, для уникнення використання токсичних ізоціанатів використовують неізоціанатний метод синтезу, що базується на взаємодії циклокарбонатів та поліамінів. Такий метод є більш екологічним та вигідним через відсутність необхідності використання токсичних ізоціанатів і розчинників, побічних продуктів, а також утворення функціональних продуктів – гідроксиполіуретанів.

У ході дипломної роботи синтезували три епоксидциклокарбонати з різним співвідношенням епоксидних та циклокарбонатних груп: 70/30, 55/45, 25/75, а також циклокарбонат соєвої олії. Досліджено реологічні та термічні властивості олігомерів. З'ясовано, що в'язкість зразків зростає зі збільшенням вмісту циклокарбонатних груп. Показано, що синтезовані епоксидциклокарбонатні олігомери СО зразки є аморфно-кристалічними олігомерами, для яких характерним є явище холодної кристалізації, а також вони характеризуються трьома стадіями втрати ваги, основна втрата ваги починається за температури вище 200 °С. Будову всіх сполук досліджено методом ІЧ-спектроскопії та підтверджено утворення циклокарбонатних груп.

Синтезовано епоксиуретани на основі олігомерів з різним співвідношенням циклокарбонатних та епоксидних груп. При взаємодії ЕЦКСО з амінами різної природи спостерігається така закономірність: зі збільшенням вмісту ЦКГ збільшуються в'язкість продукту та швидкість уретаноутворення. Ароматичні аміни (м-ФДА) не реагують з циклокарбонатними групами ЕЦКСО, аліфатичні (ЕДА) реагують повільно, не утворюючи продукту з бажаними властивостями, а циклічні аміни (ІФДА) реагують з утворенням уретанів з характеристиками, найбільш підходящими

для використання, що доведено методом ІЧ-спектроскопії. В процесі реакції зникає смуга поглинань валентних коливань C=O зв'язків циклокарбонатної групи, валентних та деформаційних коливань N-H зв'язків первинної аміногрупи, утворюється N-H зв'язки уретанових аміногруп та C=O зв'язків уретанових груп.

Встановлено, що для утворення неізоціанатного уретану з бажаними фізико-хімічними характеристиками треба використовувати епоксидциклокарбонати зі співвідношеннями ЕГ/ЦКГ від 50/50, оскільки за меншого співвідношення не утворюється достатня кількість уретанових зшивок. Дослідження зразків показало, що найбільш оптимальними характеристиками для використання є неізоціанатний уретан на основі циклокарбонату соєвої олії та ізофорондіаміну, який має найбільші міцність на розрив та еластичність.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Bio-Based Cationic Waterborne Polyurethanes Dispersions Prepared from Different Vegetable Oils / H. Liang, Y. Feng, J. Lu, L. Liu, Z. Yang, Y. Luo, Y. Zhang, C. Zhang // *Ind Crops Prod.* – 2018. – Vol. 122. – P. 448-445
2. Fatty Acid-Based Polyurethane Films for Wound Dressing Applications / G. Gultekin, C. Atalay-Oral, S. Erkal, F. Sahin, D. Karastova, S. B. Tantekin-Ersolmaz, F. S. Guner // *J Mater Sci Mater Med.* – 2009. – Vol. 20, No. 1. – P. 421 – 431
3. Paraskar P. M. Synthesis of Isostearic Acid/Dimer Fatty Acid-Based Polyesteramide Polyol for the Development of Green Polyurethane Coatings / P. M. Paraskar, R. D. Kulkarni // *J Polym Environ.* – 2021. – Vol. 29. – P. 54 – 70
4. Synthesis of 1,6-Hexandiol, Polyurethane Monomer Derivatives via Isomerization Metathesis of Methyl Linolenate / E. Kovács, G. Turczel, L. Szabó, R. Varga, I. Tóth, P. Y. Anastas, R. Tuba // *ACS Sustain Chem Eng.* – 2017. – Vol. 5, No. 12. – P. 11215 – 11220
5. Design and Synthesis of Novel Aminosiloxane Crosslinked Linseed Oil-Based Waterborne Polyurethane Composites and Its Physicochemical Properties / Z. Cheng, Q. Li, Z. Yan, G. Liao, B. Zhang, Y. Yu, C. Yi, Z. Xu // *Prog Org Coat.* – 2019. – Vol. 127. – P. 194 – 201
6. Gómez-Jiménez-Aberasturi O. New Approaches to Producing Polyols from Biomass / O. Gómez-Jiménez-Aberasturi, J. R. Ochoa-Gómez // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology.* – 2017. – Vol. 92, No. 4. – P. 705 – 711
7. Performance Behavior of Modified Cellulosic Fabrics Using Polyurethane Acrylate Copolymer / M. Zuber, S. A. A. Shah, T. Jamil, M. I. Asghar // *Int J Biol Macromol.* – 2014. – Vol. 67. – P. 254 – 259
8. Wang Y. Preparation of Soy-Based Adhesive Enhanced by Waterborne Polyurethane: Optimization by Response Surface Methodology / Y. Wang, L.

- Deng, Y. Fan // *Advances in Materials Science and Engineering*. – 2018. – Vol. 2018. – P. 1 – 8
9. Recent Advances in Vegetable Oils Based Environment Friendly Coatings: A Review / E. Sharmin, F. Zafar, D. Akram, M. Alam, S. Ahmad // *Industrial Crops and Products*. Elsevier. – 2015. – P. 215 – 229
  10. From Vegetable Oils to Polyurethanes: Synthetic Routes to Polyols and Main Industrial Products / M. Desroches, M. Escouvois, R. Auvergne, S. Caillol, B. Boutevin // *Polymer Reviews*. – 2012. – P. 33 – 79
  11. Bio-Based Polyurethane: An Efficient and Environment Friendly Coating Systems: A Review / A. Noreen, K. M. Zia, M. Zuber, S. Tabasum, A. F. Zahoor // *Progress in Organic Coatings*. – 2016. – P. 25–32.
  12. Vegetable Oil Based Polyurethane Coatings – A Sustainable Approach: A Review / P. M. Paraskar, M. S. Prabhudesai, V. M. Hatkar, R. D. Kulkarni // *Progress in Organic Coatings*. Elsevier B.V. – 2021. – Vol. 156. – P. 1 – 18
  13. Waterborne Polyurethanes from Castor Oil-Based Polyols for next Generation of Environmentally-Friendly Hair-Styling Agents / Y. Zhang, W. Zhang, X. Wang, Q. Dong, X. Zeng, R. L. Quirino, Q. Lu, Q. Wang, C. Zhang // *Prog Org Coat*. – 2020. – Vol. 142. – P. 1 – 9
  14. A Review on Waterborne Thermosetting Polyurethane Coatings Based on Castor Oil: Synthesis, Characterization, and Application / S. S. Panda, B. P. Panda, S. K. Nayak, S. Mohanty // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. Taylor and Francis Inc. – 2018. – P. 500 – 522
  15. Mishra V. (UV/Oxidative) Dual Curing Polyurethane Dispersion from Cardanol Based Polyol: Synthesis and Characterization / V. Mishra, J. Desai, K. I. Patel // *Ind Crops Prod*. – 2018. – Vol. 111. – P. 165 – 178
  16. B. Tamami. Incorporation of Carbon Dioxide into Soybean Oil and Subsequent Preparation and Studies of Nonisocyanate Polyurethane Networks / B. Tamami, S. Sohn, G. L. Wilkes// *Journal of Applied Polymer Science*. – 2004. – Vol. 92, No. 2. – P. 883-891.

17. Catalytic Synthesis of Carbonated Soybean Oil / Z. Li, Y. Zhao, S. Yan, X. Wang, M. Kang, J. Wang, H. Xiang // *Catalysis Letters*. – 2008. – Vol. 123. – P. 246–251.
18. Epoxy Resin Modified with Soybean Oil Containing Cyclic Carbonate Groups / P. G. Parzuchowski, M. Jurczyk-Kowalska, J. Ryszkowska, G. Rokicki // *J Appl Polym Sci*. – 2006. – Vol. 102. No. 3. – P. 2904–2914.
19. Mouren A. Sustainable Cycloaliphatic Polyurethanes: From Synthesis to Applications / A. Mouren, L. Avérous // *Chemical Society Reviews*. Royal Society of Chemistry. – 2022. – Vol. 52. – P. 277 – 317
20. Polyurethane Types, Synthesis and Applications-a Review / J. O. Akindoyo, M. D. H. Beg, D. Ghazali, M. R. Islam, N. Jeyaratnam, A. R. Yuvaraj // *RSC Advances*. Royal Society of Chemistry. – 2016. – Vol. 6, No. 115. – P. 1 – 100
21. Polyurethane: An Efficient and Environment Friendly Coating Systems: A Review / A. Noreen, K. M. Zia, M. Zuber, S. Tabasum, A. F. Zahoor // *Progress in Organic Coatings*. Elsevier. – 2016. – Vol. 91. – P. 25 – 32
22. Peyrton J. Structure-Properties Relationships of Cellular Materials from Biobased Polyurethane Foams / J. Peyrton, L. Avérous // *Materials Science and Engineering R: Reports*. Elsevier. – 2021. – P. 1 – 30.
23. Arnold R. G. Recent advances in isocyanate chemistry / R. G. Arnold, J. Nelson, J. J. Verbanc // *Chem. Rev.* – 1957. – Vol. 1, No. 57. – P. 47 – 76
24. Knolker H.-J. A Novel Method for the Synthesis of Isocyanates Under Mild Conditions / H.-J. Knolker, T. Braxmeier, G. Schlechtingen // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 1995. Vol. 34, No. 22. – P. 2497 – 2500
25. Chattopadhyay D. K. Structural Engineering of Polyurethane Coatings for High Performance Applications / D. K. Chattopadhyay, K. V. S. N. Raju // *Progress in Polymer Science (Oxford)*. – 2007. – P. 352 – 418
26. On the Versatility of Urethane/Urea Bonds: Reversibility, Blocked Isocyanate, and Non-Isocyanate Polyurethane / E. Delebecq, J. P. Pascault, B. Boutevin, F. Ganachaud // *Chemical Reviews*. – 2013. – P. 80 – 118

27. Rokicki G. Non-Isocyanate Polyurethanes: Synthesis, Properties, and Applications / G. Rokicki, P. G. Parzuchowski, M. Mazurek // *Polymers for Advanced Technologies*. – 2015. – P. 707 – 761
28. Taylan E. Blocked Isocyanates and Isocyanated Soybean Oil as New Chain Extenders for Unsaturated Polyesters / E. Taylan, S. H. Küsefoğlu // *J Appl Polym Sci*. – 2011. – Vol. 119, No. 2. – P. 1102 – 1110
29. Hojabri L. Novel Long Chain Unsaturated Diisocyanate from Fatty Acid: Synthesis, Characterization, and Application in Bio-Based Polyurethane / L. Hojabri, X. Kong, S. S. Narine // *J Polym Sci A Polym Chem*. – 2010. – Vol. 48, No. 15. – P. 3302 – 3310
30. Novel Fatty Acid Based Di-Isocyanates towards the Synthesis of Thermoplastic Polyurethanes / A. S. More, T. Lebarbé, L. Maisonneuve, B. Gadenne, C. Alfos, H. Cramail // *Eur Polym J*. – 2013. – Vol. 49, No. 4. – P. 823 – 833
31. Sonnenschein M. F. Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends / M. F. Sonnenschein // USA: Wiley. – 2014. – 439 p.
32. The Path Forward for Biofuels and Biomaterials / A. J. Ragauskas, C. K. Williams, B. H. Davison, G. Britovsek, J. Cairney, C. A. Eckert, W. J. Frederick, J. P. Hallett, D. J. Leak, C. L. Liotta, J. R. Mielenz, R. Murphy, R. Templer, T. Tschaplinski // *Science*. – 2006. – Vol. 311. – P. 484 – 489
33. van Beilen J. B. Prospects for Biopolymer Production in Plants / J. B. van Beilen, Y. Poirier // *Adv Biochem Eng Biotechnol*. – 2007. – Vol. 107. – P. 133 – 151
34. Preparation, Damping and Thermal Properties of Potassium Titanate Whiskers Filled Castor Oil-Based Polyurethane/Epoxy Interpenetrating Polymer Network Composites / S. Chen, Q. Wang, T. Wang, X. Pei // *Mater Des*. – 2011. – Vol. 32, No. 2. – P. 803 – 807
35. Petrovic Z. S. Polyurethanes from Vegetable Oils / Z. S. Petrovic // *Polymer Reviews*. – 2008. – Vol. 48, No. 1. – P. 109 – 155

36. From Petrochemical Polyurethanes to Biobased Polyhydroxyurethanes / B. Nohra, L. Candy, J. F. Blanco, C. Guerin, Y. Raoul, Z. Mouloungui // *Macromolecules*. – 2013. – Vol. 46, No. 10. – P. 3771 – 3792
37. Llevot A. Perspective: Green Polyurethane Synthesis for Coating Applications / A. Llevot, M. Meier // *Polym Int*. – 2019. – Vol. 68, No. 5. – P. 826 – 831
38. Terminology for Biorelated Polymers and Applications (IUPAC Recommendations 2012) / M. Vert, M. Doi, K. H. Hellwich, M. Hess, P. Hodge, P. Kubisa, M. Rinaudo, F. Schué // *Pure and Applied Chemistry*. – 2012. – Vol. 84, No. 2. – P. 377 – 410
39. Gu R. Preparation and Characterization of Sustainable Polyurethane Foams from Soybean Oils / R. Gu, S. Konar, M. Sain // *Journal of the American Oil Chemists' Society*. – 2012. – Vol. 89, No. 11. – P. 2103 – 2111
40. Mülhaupt R. Green Polymer Chemistry and Bio-Based Plastics: Dreams and Reality / R. Mülhaupt // *Macromol Chem Phys*. – 2013. – Vol. 214, No. 2. – P. 159 – 174
41. Oils and Fats as Renewable Raw Materials in Chemistry / U. Biermann, U. Bornscheuer, M. A. R. Meier, J. O. Metzger, H. J. Schäfer // *Angewandte Chemie - International Edition*. – 2011. – Vol. 50. – P. 3854 – 3871
42. Sharmin E. Epoxidation, Hydroxylation, Acrylation and Urethanation of *Linum Usitatissimum* Seed Oil and Its Derivatives / E. Sharmin, S. M. Ashraf, S. Ahmad // *European Journal of Lipid Science and Technology*. – 2007. – Vol. 109, No 2. – P. 134 – 146
43. Pelletier H. Preparation of Acrylated and Urethanated Triacylglycerols / H. Pelletier, A. Gandini // *In European Journal of Lipid Science and Technology*. – 2006. – Vol. 108. – P. 411 – 420
44. Mosiewicki M. A. A Short Review on Novel Biocomposites Based on Plant Oil Precursors / M. A. Mosiewicki, M. I. Aranguren // *In European Polymer Journal*/ - 2013/ - Vol. 49. – P. 1243 – 1256

45. Ismail E. A. Synthesis and Characterization of Polyurethane Coatings Based on Soybean Oil–Polyester Polyols / E. A. Ismail, A. M. Motawie, E. M. Sadek // Egyptian Journal of Petroleum. – 2011. – Vol. 20, No. 2. – P. 1 – 8
46. Enhanced Thermal and Tensile Behaviour of MWCNT Reinforced Palm Oil Polyol Based Shape Memory Polyurethane / A. A. Yusrizal, T. K. Abdullah, E. S. Ali, S. Ahmad, S. Ahmad Zubir // Arabian Journal of Chemistry. – 2022. – Vol. 15, No. 7. – P. 1 – 15
47. A Novel Water Borne Green Textile Polyurethane Dispersions Finishes from Cotton (*Gossypium Arboreum*) Seed Oil Based Polyol Used in Modification of Cellulosic Fabrics / Sidra, S. Tabasum, K. M. Zia, B. Parveen, M. T. Hussain // Carbohydrate Polymer Technologies and Applications. – 2021. – Vol. 2. – P. 1 – 13
48. Surface Modification of Pyrophyllite for Optimizing Properties of Castor Oil-Based Polyurethane Composite and Its Application in Controlled-Release Fertilizer / S. Wang, X. Li, K. Ren, R. Huang, G. Lei, L. Shen, Y. Zhan, L. Jiang // Arabian Journal of Chemistry. – 2023. – Vol. 16, No. 2. – P. 1 – 14
49. Evaluation of the Physical Properties of Composite Panels with Eucalyptus Sawdust Waste and Castor Oil-Based Polyurethane / J. Nunes de Oliveira Júnior, F. Perissé Duarte Lopes, N. Tonini Simonassi, D. Souza, S. Neves Monteiro, C. M. Fontes Vieira // Journal of Materials Research and Technology. – 2023. – Vol. 23. – P. 1084 – 1093
50. Javni I. Soy-Based Polyurethanes by Nonisocyanate Route / I. Javni, P. H. Doo, Z. S. Petrović // J Appl Polym Sci. – 2008. – Vol. 108, No. 6. – P. 3867 – 3875
51. Bähr M. Linseed and soybean oil-based polyurethanes prepared via the non-isocyanate route and catalytic carbon dioxide conversion / M. Bähr, R. Mülhaupt // Green Chem. – 2012. – Vol. 14. – P. 483-489.
52. Synthesis of Carbonated Cotton Seed Oil and Its Application as Lubricating Base Oil / L. Zhang, Y. Luo, Z. Hou, Z. He, W. Eli // Journal of the American Oil Chemists' Society. – 2014. – Vol. 91, No. 1. – P. 143 – 150

53. Synthesis of Carbonated Vernonia Oil / N. Mann, S. K. Mendon, J. W. Rawlins, S. F. Thames // *Journal of the American Oil Chemists' Society*. – 2008. – Vol. 85, No. 8. – P. 791 – 796
54. Datta J. Selected Biotrends in Development of Epoxy Resins and Their Composites / J. Datta, M. Włoch // *Polymer Bulletin*. – 2014. – Vol. 71, No. 11. – P. 3035 – 3049
55. Włoch M. Nonisocyanate Polyurethanes. In *Polyurethane Polymers: Blends and Interpenetrating Polymer Networks* / M. Włoch, J. Datta // Elsevier Inc. – 2017. – P. 169 – 202
56. Garcia Gonzalez M. N. Development of Polyester Binders for the Production of Sustainable Polyurethane Coatings: Technological Characterization and Life Cycle Assessment / M. N. Garcia Gonzalez, M. Levi, S. Turri // *Journal of Cleaner Production*. – 2017. – P. 171 – 178
57. Review of Layer-by-Layer Self-Assembly Technology for Fire Protection of Flexible Polyurethane Foam / Q. Liu, S. Gao, Y. Zhao, W. Tao, X. Yu, M. Zhi // *Journal of Materials Science*. – 2021. – P. 9605 – 9643
58. Depolymerization of Lignins and Their Applications for the Preparation of Polyols and Rigid Polyurethane Foams: A Review / N. Mahmood, Z. Yuan, J. Schmidt, C. Xu // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier. – 2016. – P. 317 – 329
59. Dvorchak M. J. Using “High Performance Two-Component Waterborne Polyurethane” Wood Coatings / M. J. Dvorchak // *Journal of Coatings Technology*/ - 1997/ - Vol. 69, No. 866. – P. 47 – 52
60. UV-Curable Waterborne Polyurethane Coatings: A State-of-the-Art and Recent Advances Review / L. Dall Agnol, F. T. G. Dias, H. L. Ornaghi, M. Sangermano, O. Bianchi // *Progress in Organic Coatings*. Elsevier B.V. – 2021. – P. 1 – 20
61. Isocyanates and Human Health: Multistakeholder Information Needs and Research Priorities / J. E. Lockey, C. A. Redlich, R. Streicher, A. Pfahles-Hutchens, P. J. Hakkinen, G. L. Ellison, P. Harber, M. Utell, J. Holland, A.

- Comai, M. White // *J Occup Environ Med.* – 2015. – Vol. 57, No. 1. – P. 44 – 51
62. Progress in Study of Non-Isocyanate Polyurethane / J. Guan, Y. Song, Y. Lin, X. Yin, M. Zuo, Y. Zhao, X. Tao, Q. Zheng // *Industrial and Engineering Chemistry Research.* – 2011. – P. 6517 – 6527
63. Rokicki G. Non-Isocyanate Polyurethanes: Synthesis, Properties, and Applications / G. Rokicki, P. G. Parzuchowski, M. Mazurek // *Polymers for Advanced Technologies.* – 2015. – P. 707 – 761
64. Synthesis and Characterization of Advanced Biobased Thermoplastic Nonisocyanate Polyurethanes, with Controlled Aromatic-Aliphatic Architectures / C. Carré, H. Zoccheddu, S. Delalande, P. Pichon, L. Avérous // *Eur Polym J.* – 2016. – Vol. 84. – P. 759 – 769
65. Synthesis and Thermomechanical Properties of Polyurethanes and Biocomposites Derived from Macauba Oil and Coconut Husk Fibers / R. L. Quirino, T. F. da Silva, A. Payne, R. de V. V. Lopes, L. G. Paterno, M. J. A. Sales // *Coatings.* – 2015. – Vol. 5, No. 3. – P. 527 – 544
66. Epoxidation of Vegetable Oils: A Review / S. Tayde, M. Patniak, S.L. Bhagt, V.C. Renge // *International Journal of Advanced Engineering Technology.* – 2011. – Vol. 2, No. 4. – P. 491 – 501
67. North M. Synthesis of Cyclic Carbonates from Epoxides and CO<sub>2</sub> / M. North, R. Pasquale, C. Young // *Green Chemistry.* – 2010. – Vol. 12, No. 9. – P. 1514 – 1539
68. Fixation and Conversion of CO<sub>2</sub> Using Ionic Liquids / S. Zhang, Y. Chen, F. Li, X. Lu, W. Dai, R. Mori // *Catal Today.* – 2006. – Vol. 115, No. 1 – 4. – P. 61 – 69
69. Chemical Fixation of CO<sub>2</sub> with Highly Efficient ZnCl<sub>2</sub>/ [BMIm]Br Catalyst System / F. Li, L. Xiao, C. Xia, B. Hu // *Tetrahedron Lett.* – 2004. – Vol. 45, No. 45. – P. 8307 – 8310
70. Cyclic Carbonate Formation from Carbon Dioxide and Oxiranes in Tetrabutylammonium Halides as Solvents and Catalysts / V. Caló, A. Nacci,

- A. Monopoli, A. Fanizzi // *Org Lett.* – 2002. – Vol. 4, No. 15. – P. 2561 – 2563
71. Shiels R. A. Homogeneous and Heterogeneous 4-(N,N-Dialkylamino)Pyridines as Effective Single Component Catalysts in the Synthesis of Propylene Carbonate / R. A. Shiels, C. W. Jones // *J Mol Catal A Chem.* – 2007. – Vol. 261, No. 2. – P. 160 – 166
72. Magnesium Oxide-Catalysed Reaction of Carbon Dioxide with an Epoxide Withretention of Stereochemistry / T. Yano, H. Matsui, T. Koike, H. Ishiguro, H. Fujihara, M. Yoshihara, T. Maeshima. // *Chemical Communications.* – 1997. – P. 1129 – 1130
73. Mg-Al Mixed Oxides as Highly Active Acid-Base Catalysts for Cycloaddition of Carbon Dioxide to Epoxides / K. Yamaguchi, K. Ebitani, T. Yoshida, H. Yoshida, K. Kaneda // *J Am Chem Soc.* – 1999. – Vol. 121, No. 18. – P. 4526 – 4527
74. Doll K. M. The Improved Synthesis of Carbonated Soybean Oil Using Supercritical Carbon Dioxide at a Reduced Reaction Time / K. M. Doll, S. Z. Erhan // *Green Chemistry.* – 2015. – Vol. 7, No. 12. – P. 849 – 854