

УДК 541.64:678.01:678.7

*Н.В. Гудзенко, В.К. Грищенко, А.В. Баранцова, Н.А. Бусько, З.В. Фальченко***ЦИКЛОКАРБОНАТИ МЕТИЛОВИХ ЕСТЕРІВ КИСЛОТ РІПАКОВОЇ ОЛІЇ ЯК
МОНОМЕРИ ДЛЯ УРЕТАНОВИХ КОМПОЗИЦІЙ****Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ, Україна**

Охарактеризовано двоетапний синтез циклічних карбонатів метилового естеру жирних кислот ріпакової олії. Перший етап: синтез епоксидів за допомогою реакції ненасичених метилових естерів жирних кислот ріпакової олії з перексидом водню, ортофосфорною та оцтовою кислотами. Другий етап: реакція карбонізації пропусканням через реакційну суміш діоксиду вуглецю у присутності каталізатора тетрабутиламоній броміду. Безізоціанатним методом синтезовано реакційноздатний олігоуретан на основі циклокарбонату кислот ріпакової олії та піперазину за рахунок взаємодії циклокарбонату з аміногрупою піперазину. Отримано та досліджено композиційні полімерні матеріали на основі синтезованих циклокарбонатів, епоксидів та амінів різної хімічної природи. Показано можливість регулювання фізико-механічних властивостей епоксиуретанових композицій.

Ключові слова: метилові естери кислот ріпакової олії, епоксидування, карбонізація, олігоаміноуретани, безізоціанатний метод.

DOI: 10.32434/0321-4095-2021-135-2-30-38**Вступ**

Актуальність даного дослідження пов'язана з можливістю використання відновлюваної сировини та продуктів рослинного походження, зокрема епоксидів, циклокарбонатів для виробництва композиційних полімерних матеріалів [1–3]. Це важливо не тільки з економічної точки зору, але також дозволяє знизити навантаження на довкілля, яке спричиняють синтетичні полімери, що мають досить тривалий термін деградації у навколишньому середовищі. З іншого боку, також відомо, що накопичення діоксиду вуглецю у повітрі (основний промисловий викид багатьох виробництв) спричиняє значне підвищення екологічних ризиків, тому утилізація CO₂ має важливе практичне значення [4,5].

Виходячи з цього, одержання циклокарбонатів із застосуванням діоксиду вуглецю з подальшою розробкою реакційноздатних олігомерів на основі природної сировини є продуктивним підходом до створення нових полімерних матеріалів з комплексом цінних властивостей.

Відомо, що синтез циклокарбонатів при введенні CO₂ в епоксидну групу звичайно по-

требує високих температур, тиску та вивчення впливу каталізаторів на процес [6–8]. Одержані олігомери з циклокарбонатними групами можуть бути використані у синтезі безізоціанатних поліуретанів та як сировини для виробництва композиційних матеріалів: клеїв, модифікаторів епоксидних смол у хімічній, гумотехнічній, лакофарбовій промисловості [9–13].

Основна мета роботи полягає в розробці реакційноздатних олігомерів з циклокарбонатними групами на основі естерів жирних кислот ріпакової олії, отримання олігоуретанів безізоціанатним методом та композиційних полімерних матеріалів на основі мономерних та олігомерних сполук з відновлюваної рослинної сировини.

Методика експерименту

Для синтезу та дослідження реакційноздатних олігомерів використовували метилові естери жирних кислот ріпакової олії (МЕКРО), циклокарбонат соєвої олії (ЦКСО), піперазин (ППЗ) (Merck, Німеччина), водний розчин пероксиду водню, ортофосфорна кислота, каталізатор тетрабутиламонійбромід (Merck), аміноетилпіперазин (АЕП), ізофорондіамін (ІФДА), моноетаноламін (МЕА), діетилентриамін (ДЕТА). Для син-

тезу використовували автоклав високого тиску.

Структурні особливості вихідних реагентів та отриманих продуктів реакції вивчали методом ІЧ-спектроскопії на спектрофотометрі Tensor-37 з Фур'є перетворенням (Bruker, Німеччина) у спектральному діапазоні 600–4000 cm^{-1} та методом ^1H ЯМР спектроскопії на спектрометрі Varian VXR-400 МГц з використанням як розчинника DMSO- d_6 на прикладі естеру олеїнової кислоти.

Результати та обговорення

Синтез епоксидованого метилового естеру кислот ріпакової олії

Синтез епоксидованого метилового естеру кислот ріпакової олії (ЕМЕКРО) (схема 1) проводили наступним чином: метиловий естер кислот ріпакової олії розчиняли в толуолі, додавали оцтову кислоту та невелику кількість ортофосфорної кислоти як каталізатор. Реакційну суміш перемішували при охолодженні та за допомогою крапельної воронки дозовано додавали 35%-ний водний розчин пероксиду водню. Після завершення дозування пероксиду водню, температуру підвищували до 40°C, перемішували протягом 6–8 год. Після завершення синтезу, реакційну суміш нейтралізували розчином з відповідним співвідношенням спирт:луг до нейтрального рН середовища. Одержаний ЕМЕКРО сушили на вакуумній установці для видалення розчинника. Вихід продукту склав 95% від теоретично розрахованого. Утворення епоксидних груп контролювали методом ІЧ-спектроскопії та потенціометричним титруванням вмісту епоксидних груп.

За перебігом синтезу епоксидованих олигомерів на основі метилового естеру кислот ріпакової олії та піперазину спостерігали, аналізуючи утворення нових смуг поглинання епоксидної групи в діапазоні валентних коливань (845 та 832 cm^{-1}), яка відповідає валентним коливанням епоксидного кільця (C–O) в ІЧ-спектрі реакційної суміші (рис. 1).

На рис. 1 наведені ІЧ-спектри поглинання вихідного МЕКРО та ЕМЕКРО, що дозволяє характеризувати його хімічний склад і визначити основні функціональні групи.

При порівнянні ІЧ-спектрів вихідного МЕКРО (рис. 1, крива 1) та ЕМЕКРО (рис. 1, крива 5) можна спостерігати зникнення смуг з максимумом 3011 cm^{-1} , який відповідає валентним коливанням C–H при подвійному зв'язку (=CH), а також деформаційним коливанням з максимумом 1645 cm^{-1} (C=C), та виникнення нової дублетної смуги поглинання (845 та 832 cm^{-1}) оксиранового кільця. Ці зміни свідчать, що в результаті реакції одержано ЕМЕКРО.

У ^1H ЯМР спектрі МЕКРО присутні піки, відповідні його структурі (рис. 2,а). У результаті епоксидування подвійних зв'язків МЕКРО, в ^1H ЯМР спектрі ЕМЕКРО (рис. 2,б) з'являється новий хімічний зсув при 2,89 м.ч., який вказує на присутність оксиранового кільця в структурі ЕМЕКРО. Більш того, відсутність хімічного зсуву при 5,33 м.ч., характерного для протонів подвійних зв'язків МЕКРО, додатково підтверджує утворення епоксидованого естеру ЕМЕКРО. Спостерігається і відповідний перерозподіл піків, які відповідають аліфатичним протонам сполук МЕКРО та ЕМЕКРО.

Синтез карбонізованого метилового естеру кислот ріпакової олії

Реакція між епоксидною групою та CO_2 в присутності каталізатору становить безперечний інтерес для синтезу циклокарбонатних похідних (Схема 1). Її результатом є утворення циклокарбонатних груп, що забезпечує реакційну здатність одержаних сполук. Синтез карбонізованого метилового естеру кислот ріпакової олії (СКМЕКРО) здійснювали в автоклаві шляхом пропускання CO_2 через реакційну суміш епоксидованого метилового естеру кислот ріпакової олії у присутності каталізатора тетрабутиламоній броміду при перемішуванні за температури 120°C і тиску 4–5 атм протягом 8 год. Для контролю

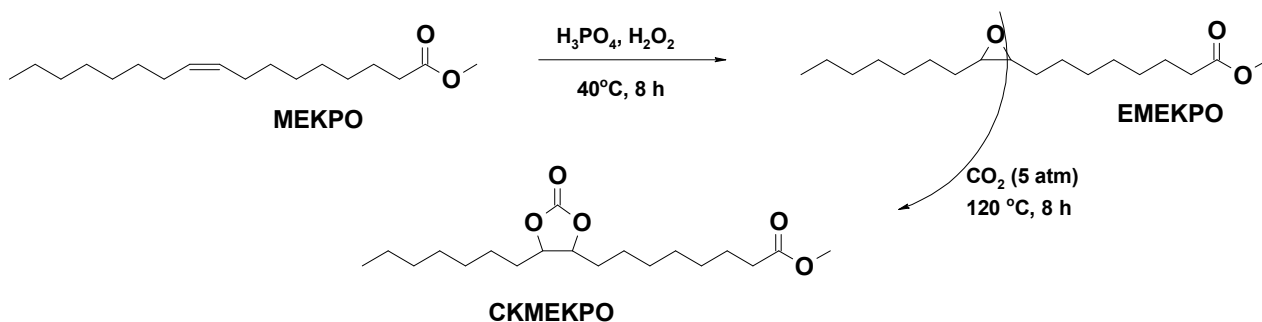


Схема 1. Синтез епоксидованого метилового естеру кислот ріпакової олії

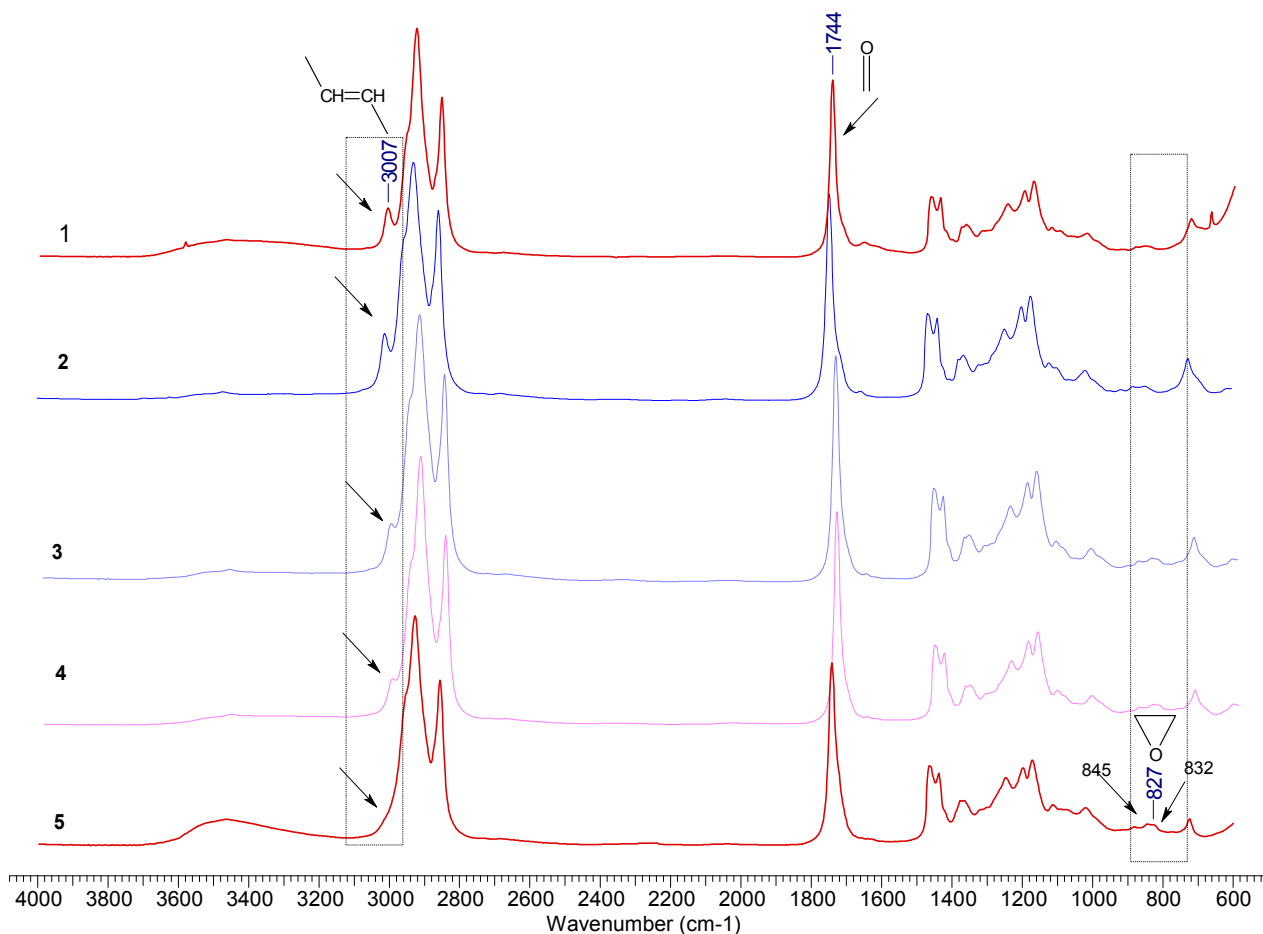


Рис. 1. ІЧ-спектри, що характеризують кінетику епоксидування метилового естеру кислот ріпакової олії при епоксидуванні H_2O_2

протікання реакції через певні проміжки часу відбирали проби, які аналізували титруванням і методом ІЧ, ^1H ЯМР-спектроскопій.

Результати дослідження реакції карбонізації естеру жирних кислот ріпакової олії, синтезованого у присутності каталізатору тетрабутиламонійброміду (ТБАВr), наведено на рис. 3, де показано спектральні зміни ЕМЕКРО в діапазоні $600\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, які виникають при карбонізації епоксидних груп.

У результаті реакції ЕМЕКРО з CO_2 зникають смуги поглинання оксиранового кільця при 845 та 832 cm^{-1} та утворюються нові смуги поглинання, що відповідають циклокарбонатним групам $\text{C}=\text{O}$ груп 1809 cm^{-1} , відповідні смуги $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ груп при 1064 cm^{-1} та 773 cm^{-1} .

Отримання СКМЕКРО підтверджується його ^1H ЯМР спектром (рис. 4), а саме, зникненням сигналів протонів оксиранового кільця. В діапазоні $4,05\text{--}4,82$ м.ч. з'являються сигнали слабкої інтенсивності і складної мультиплетності, що вказує на присутність CH груп в цик-

локарбонатних циклах. Решта хімічних зсувів в ^1H ЯМР спектрі зразка СКМЕКРО, які визначаються присутністю метиленових (триплет при $2,28$ м.ч. і ряд піків в діапазоні $1,24\text{--}1,60$ м.ч.), метильної (триплет при $0,86$ м.ч.) і метокси- (синглет при $3,65$ м.ч.) груп.

Синтез олігоуретану на основі СКМЕКРО та ППЗ безізоціанатним методом

Взаємодія циклокарбонатних груп з аміногрупами приводить до утворення гідроксиолігоуретанів, що містять гідроксильні групи (первинну I або вторинну II). Це дозволяє здійснювати подальші модифікації цих олігомерів, а також підвищує їх гідролітичну стійкість через внутрішньо- та міжмолекулярні водневі зв'язки з уретановими групами власних або сусідніх ланцюгів [8–11].

Синтез олігоуретану на основі СКМЕКРО та ППЗ проводили при стехіометричному співвідношенні $1:1$ ($[\text{циклокарбонат}] = [\text{NH}]$) за температури 60°C та відсутності каталізатора (Схема 2).

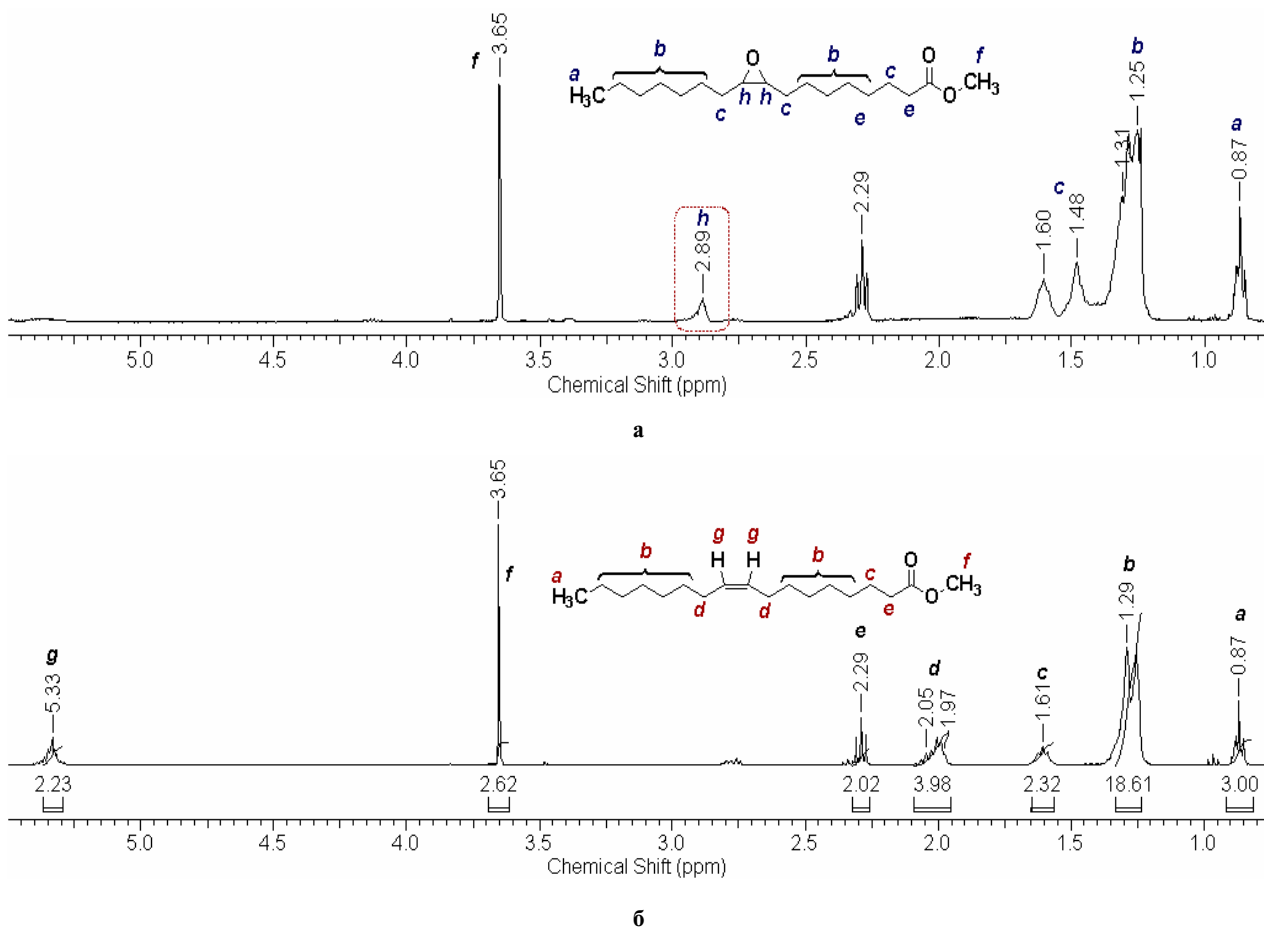
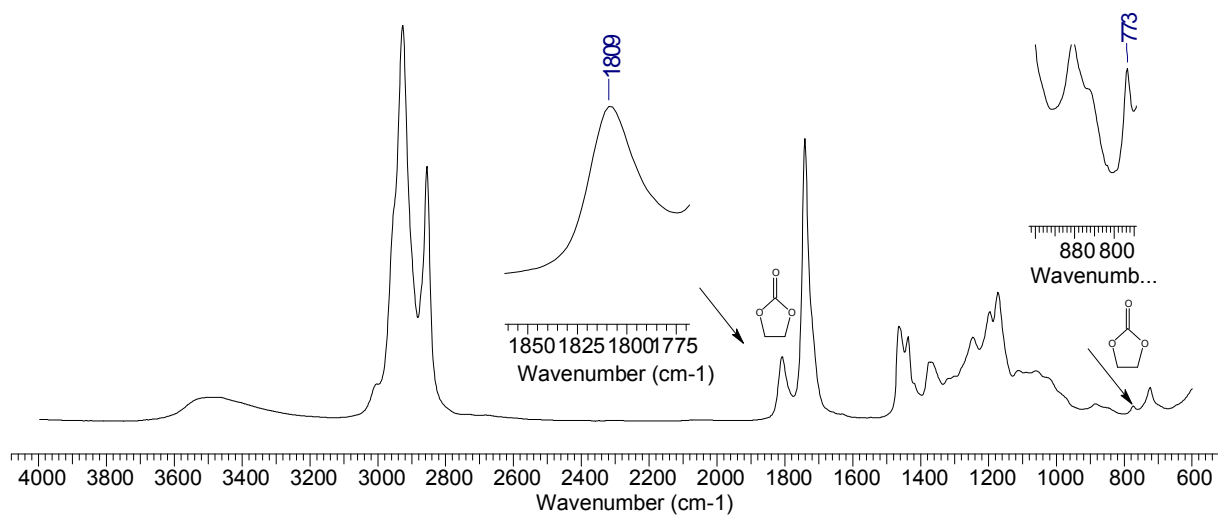
Рис. 2. ^1H ЯМР спектри сполук МЕКРО (а) і ЕМЕКРО (б)

Рис. 3. ІЧ-спектр СКМЕКРО, синтезованого у присутності тетрабутиламоній броміду

Уретаноутворення контролювали FTIR спектроскопією за зникненням циклокарбонатної смуги при 1809 та 773 cm^{-1} та появою нових смуг при 3330 , 1701 та 1545 cm^{-1} , що віднесені до гідроксильних груп, карбонільної групи та

деформаційних N–H уретанової групи, відповідно.

В результаті взаємодії СКМЕКРО з ППЗ з'являються нові смуги валентних коливань, плече з максимумами 1695 cm^{-1} (C=O уретану);

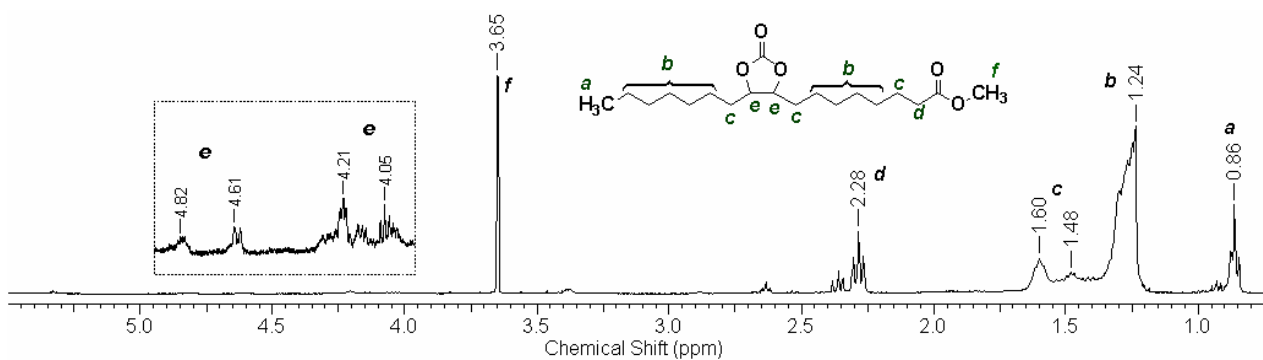
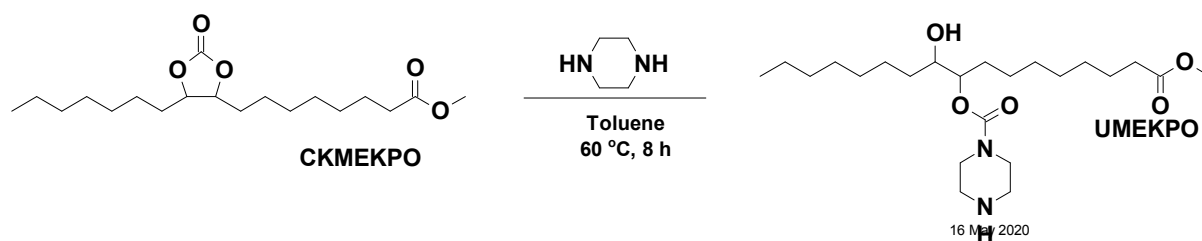
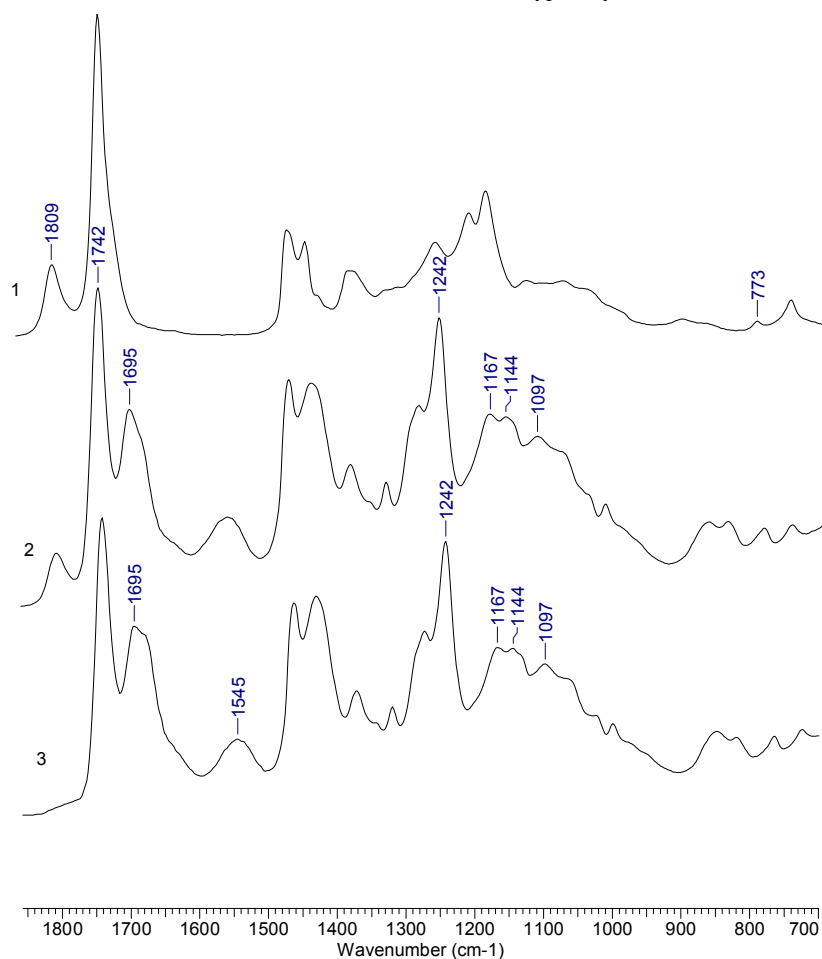
Рис. 4. ¹H ЯМР спектри СКМЕКРО

Схема 2. Синтез олігоамінуретану

Рис. 5. Фрагменти ІЧ-спектрів утворення УМЕКРО при 60°C в інтервалі 1800–700 см⁻¹: 1 – СКМЕКРО, 2 – суміш СКМЕКРО та ППЗ, 3 – УМЕКРО

1650 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ амиду), деформаційні коливання NH -групи з максимумом 1545 cm^{-1} та валентні коливання $\text{C}-\text{O}$ з максимумом 1242 cm^{-1} . Це говорить про утворення уретанового угруповання з третинним амідом: одна група прореагувала до уретаноутворення, а інші залишилась в піперазині. Складноестерна група валентного коливання $\text{C}=\text{O}$ з максимумом 1742 cm^{-1} та валентна $\text{C}-\text{O}$ не змінилися, що свідчить про те, що вони не вступили в реакцію.

З рисунків 5 та 6 видно, що перерозподіл інтенсивності смуг відбувся в діапазоні 1300–1000 cm^{-1} (валентні коливання $\text{C}-\text{O}$ різних груп): значно виросла смуга валентних коливань $\text{C}-\text{O}$ уретанової групи з максимумом 1241 cm^{-1} та зросла смуга 1144 cm^{-1} $\text{O}-\text{C}$ уретанової групи. Спостерігаються зміни в діапазоні 1100–1000 cm^{-1} , зросла смуга валентних коливань вторинної $-\text{OH}$ групи.

Смуга валентних коливань $\text{O}-\text{C}$ спостерігається як для олійної, так і для уретанової груп в одному і тому ж діапазоні 1000–1150 cm^{-1} , тому тут видно тільки перерозподіл цих смуг.

Також змінився профіль смуг в діапазоні 1100–1300 cm^{-1} , які відповідають за валентні

коливання $\text{C}-\text{O}$ та $\text{O}-\text{C}$ ЦК-групи. Слабко збільшилась інтенсивність смуги 1242 cm^{-1} валентних коливань $\text{C}-\text{O}$ уретанової групи, з'явилися смуги при 1097 cm^{-1} та, відповідно, при 1695 cm^{-1} (поглинання валентних коливань $\text{C}=\text{O}$). На ділянці 3600–3000 cm^{-1} в результаті реакції відбувся невеликий перерозподіл інтенсивності смуг поглинання деформаційних NH (OH) груп. Смуга з максимумом 1809 cm^{-1} зникла (розкрилось циклокарбонатне кільце) та з'явилась смуга з максимумом 1695 cm^{-1} , що відповідає валентним коливанням $\text{C}=\text{O}$ уретанової групи.

Синтез композиційних полімерних матеріалів

Наступним етапом роботи було одержання композиційних полімерних матеріалів на основі олігоамінуретанів та епоксидних смол. Для синтезу полімерних матеріалів одержували олігоамінуретани на основі МЕКРО та амінів різної хімічної природи: АЕП, ППЗ, ІФДА, МЕА. У реактор завантажували епоксидну смолу (ДЕР-331) або дигліцедиловий естер бутандіолу (ДГЕБД), додавали олігоамінуретан, перемішували протягом 30 хв. Далі заповнювали форми реакційною сумішшю і витримували в шафі за

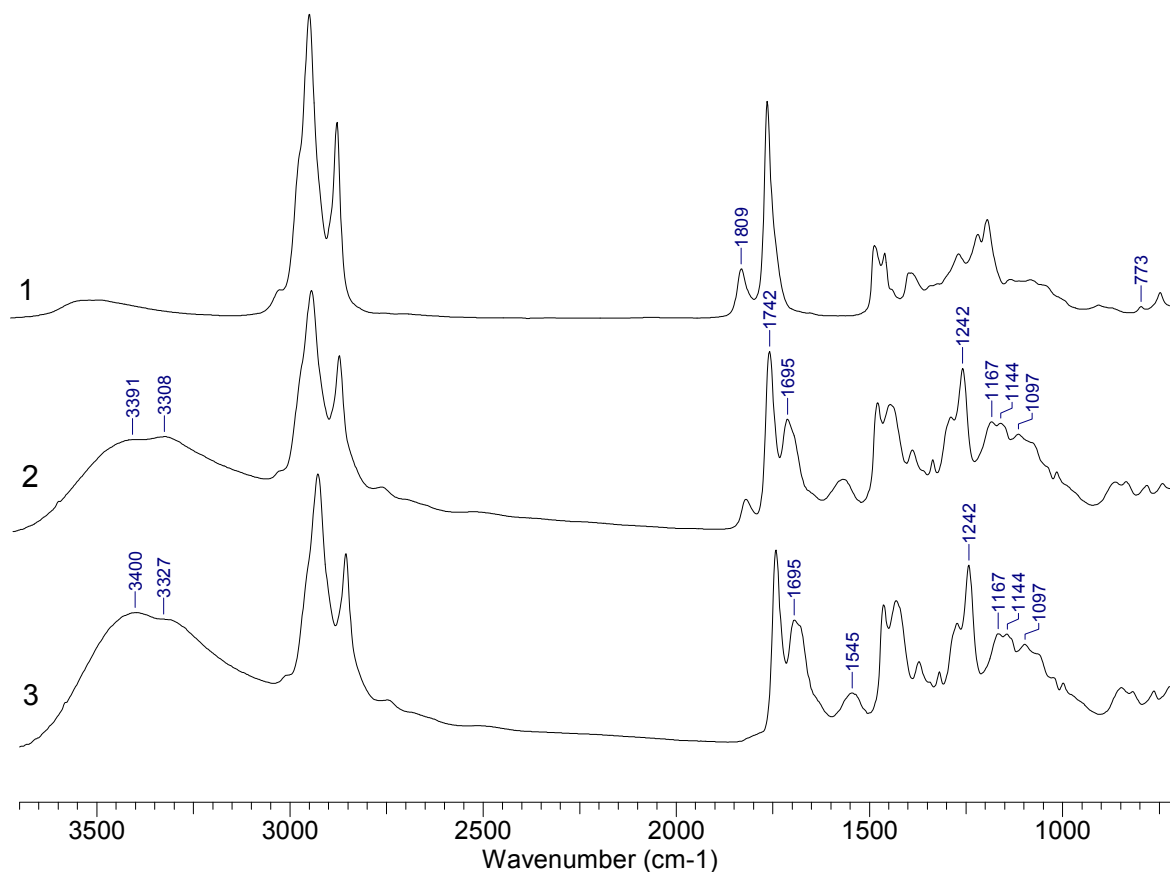


Рис. 6. ІЧ-спектри спектри: 1 – СКМЕКРО, 2 – реакційна суміш, 3 – УМЕКРО

Таблиця 1

Фізико-механічні властивості епоксидних композитів з амініними твердниками, що модифіковані СКМЕКРО

Склад композиції	Міцність на розтягнення, МПа	Подовження, %
СКМЕКРО+АЕП+ДГЕБД	0,50	70,0
СКМЕКРО+АЕП+ДЕР-331	1,80	180
СКМЕКРО+АЕП+ДГЕБД+ ДЕР-331	4,03	140
СКМЕКРО+ДАП+ДЕР-331	15,8	30,0
СКМЕКРО+ІФДА+ДЕР-331+ДГЕБД	3,05	220

Таблиця 2

Фізико-механічні властивості епоксидних композитів з амініним твердником ДЕТА, які модифіковані циклокарбонатом соєвої олії (ЦК ЕСО)

Склад композиції	Міцність на розтягнення, МПа	$T_{ск}$, °C	Подовження, %	Питома в'язкість, кДж/м ²
(90% DER331+10% ЦКСО)+ДЕТА	45	87	6	14,7
(80% DER331+20% ЦК СО)+ДЕТА	57	57	9	20,8
(70% DER331+30% ЦКСО)+ДЕТА	51	56	12	26,6

температури 60°C до повного тверднення полімерних плівок. Механічні властивості полімерних композиційних матеріалів наведені в табл. 1.

З табл. 1 видно, що фізико-механічні показники можна регулювати, змінюючи хімічну природу аміну та епоксиду. При використанні ДЕР-331 відбувається невелике підвищення міцності, а при розтягненні – значне збільшення подовження полімеру. Зразки з АЕП та ДГЕБД мають найменші значення міцності при розтягненні та невелике подовження. Зразки, які були одержанні з ІФДА та піперазину, відрізняються найбільшим подовженням при розтягненні полімеру до 220%, що можна пояснити утворенням додаткових водневих зв'язків у жорстких блоках.

Як модифікатори епоксидних смол також синтезовано циклокарбонати (ЦК) рослинних олій (ріпакової та соєвої), при взаємодії яких з амінами утворюються аміноуретани, що в подальшому отверджували епоксидні композиції.

Модифікація епоксидів ЦКСО приводить до суттєвого підвищення міцності при розтягненні та подовженні зразків (табл. 2). Залежність міцності при розтягненні полімерів від співвідношення ЦКСО має екстремальний характер для досліджених амінів.

Загальним для всіх амінів є значне підвищення міцності при ударі. Модифікація епоксидів циклокарбонатами рослинних олій приводить до зменшення їх температури склування ($T_{ск}$). Значне зниження $T_{ск}$ спостерігається для зразків, що містять від 20% до 30% ЦКСО.

Встановлено, що змінюючи тип амінного твердника, можливо змінювати кінетичні, ме-

ханічні та технологічні властивості епоксидних композитів.

Таким чином, в результаті здійснених досліджень показано, що використання різних олігоаміноуретанів, дозволяє регулювати фізико-механічні властивості композиційних полімерних матеріалів.

Висновки

В роботі були синтезовані епоксидні та циклокарбонатні олігомери на основі естерів жирних кислот та вивчено кінетичні параметри їх реакцій. Безізоціанатним методом синтезовано реакційноздатний олігоуретан на основі СКМЕКРО та ППЗ за рахунок взаємодії циклокарбонатної групи та аміногрупи. Синтезовано реакційноздатні олігомери з аміно-уретановими групами на основі циклокарбонатів естерів жирних кислот та амінів. Одержано композиційні полімерні матеріали на основі синтезованих УМЕКРО, епоксидів та амінів різної хімічної природи. Методами ІЧ-спектроскопії та ¹H ЯМР спектроскопії вивчено структурні особливості вихідних складових та одержаних продуктів реакції карбонізованого метилового естеру кислот ріпакової олії, олігоуретану метилового естеру кислот ріпакової олії, циклокарбонати соєвої олії та композиційні полімерні матеріали.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Mazo P., Rios L.* Carbonation of epoxidized soybean oil improved by the addition of water // *J. Am. Oil. Chem. Soc.* – 2013. – Vol.90. – P.725-730.

2. 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. – P.2904-2914.

3. Pescarmona P.P., Taherimehr M. Challenges in the catalytic synthesis of cyclic and polymeric carbonates from epoxides and CO₂ // *Catal. Sci. Technol.* – 2012. – Vol.2. – No. 11. – P.2169-2187.

4. Holser R.A. Transesterification of epoxidized soybean oil to prepare epoxy methyl esters // *Ind. Crops. Prod.* – 2008. – Vol.27. – P.130-132.

5. Sakakura T., Choi J.C., Yasuda H. Transformation of carbon dioxide // *Chem. Rev.* – 2007. – Vol.107. – P.2365-2387.

6. He M., Sun Y., Han B. Green carbon science: scientific basis for integrating carbon resource processing, utilization, and recycling // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2013. – Vol.52. – P.9620-9633.

7. Synthesis of cyclic organic carbonates using atmospheric pressure CO₂ and charge-containing thiourea catalysts / Fan Y., Tiffner M., Schorgerhumer J., Robiette R., Waser M., Kass S.R. // *J. Org. Chem.* – 2018. – Vol.83. – P.9991-10000.

8. Progress in elaboration of nonisocyanate polyurethanes based on cyclic carbonates / Figovsky O., Shapovalov L., Leykin A., Birukova O., Potashnikova R. // *Int. Lett. Chem. Phys. Astron.* – 2012. – Vol.3. – P.52-66.

9. Rokicki G., Parzuchowski P.G., Mazurek M. Non-isocyanate polyurethanes: synthesis, properties, and applications // *Polym. Adv. Technol.* – 2015. – Vol.26. – P.707-761.

10. A one step route synthesis of polyurethane network from epoxidized rapeseed oil / Y. Fourati, R.B. Hassen, G. Bayramoglu, S. Boufi // *Prog. Org. Coat.* – 2017. – Vol.105. – P.48-55.

11. Method of producing hybrid polyhydroxyurethane network on a base of carbonatedepoxidized unsaturated fatty acid triglycerides / Birukov O., Figovsky O., Leykin A., Potashnikov R., Shapovalov L. // *Patent US.* – No. 20120208967. – 2012.

12. Epoxy composites based on cyclic carbonates of vegetable oils / Hudzenko N.V., Filippovich A.Yu., Grishchenko V.K., Barantsova A.V., Busko N.A. // *Proc. 2nd Int. Sci. Conf. «Chemical Technology and Engineering».* – 2019. – P.245-246.

13. From vegetable oils to polyurethanes: synthetic routes to polyols and main industrial products / Desroches M., Escouvois M., Auvergne R., Caillol S., Boutevin B. // *Polym. Rev.* – 2012. – Vol.52. – P.38-79.

14. Javni I., Hong D.P., Petrovic Z.S. Polyurethanes from soybean oil, aromatic, and cycloaliphatic diamines by non isocyanate route // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2013. – Vol. 128. – P.566-571.

CYCLIC CARBONATES OF RAPESEED METHYL ESTERS AS MONOMERS FOR URETHANE COMPOSITES

N.V. Hudzenko*, V.K. Grishchenko, A.V. Barantsova, N.A. Busko, Z.V. Falchenko

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

* e-mail: n.hudzenko@gmail.com

The two-stage synthesis of cyclic carbonates based on methyl esters of fatty acids from rapeseed oil is characterized. The first stage involves the synthesis of epoxides by the reaction of unsaturated methyl esters of rapeseed fatty acids with hydrogen peroxide, orthophosphoric and acetic acids. The second step is a carbonization reaction, which was carried out by passing carbon dioxide through the reactive mixture in the presence of tetrabutylammonium bromide as a catalyst. A reactive oligourethane based on cyclocarbonates cyclic carbonates of rapeseed fatty acids and piperazine was synthesized by the non-isocyanate method via the interaction of cyclocarbonate group with the amino group of piperazine. Polymer composites based on synthesized cyclocarbonates, epoxides and amines of different chemical nature were prepared and studied. Thus, there is a possibility of regulating the physical and mechanical properties of epoxyurethane composites.

Keywords: rapeseed methyl esters; epoxidation; carbonization; oligoamine urethane; non-isocyanate method.

REFERENCES

1. Mazo P, Rios L. Carbonation of epoxidized soybean oil improved by the addition of water. *J Am Oil Chem Soc.* 2013; 90: 725-730. doi: 10.1007/s11746-013-2214-3.

2. Parzuchowski PG, Jurczyk-Kowalska M, Ryszkowska J, Rokicki G. Epoxy resin modified with soybean oil containing cyclic carbonate groups. *J Appl Polym Sci.* 2006; 102: 2904-2914. doi: 10.1002/app.24795.

3. Pescarmona PP, Taherimehr M. Challenges in the catalytic synthesis of cyclic and polymeric carbonates from epoxides and CO₂. *Catal Sci Technol.* 2012; 2: 2169-2187. doi: 10.1039/C2CY20365K.

4. Holser RA. Transesterification of epoxidized soybean oil to prepare epoxy methyl esters. *Ind Crops Prod.* 2008; 27: 130-132. doi: 10.1016/j.indcrop.2007.06.001.

5. Sakakura T, Choi JC, Yasuda H. Transformation of carbon dioxide. *Chem Rev.* 2007; 107: 2365-2387. doi: 10.1021/cr068357u.

6. He M, Sun Y, Han B. Green carbon science: scientific basis for integrating carbon resource processing, utilization, and recycling. *Angew Chem Int Ed.* 2013; 52: 9620-9633. doi: 10.1002/anie.201209384.

7. Fan Y, Tiffner M, Schorgerhumer J, Robiette R, Waser M, Kass SR. Synthesis of cyclic organic carbonates using atmospheric pressure CO₂ and charge-containing thiourea catalysts. *J Org Chem.* 2018; 83: 9991-10000. doi: 10.1021/acs.joc.8b01374.

8. Figovsky O, Shapovalov L, Leykin A, Birukova O, Potashnikova R. Progress in elaboration of nonisocyanate polyurethanes based on cyclic carbonates. *Int Lett Chem Phys Astron.* 2012; 3: 52-66. doi: 10.18052/www.scipress.com/ILCPA.3.52.

Надійшла до редакції 01.06.2020

9. Rokicki G, Parzuchowski PG, Mazurek M. Non-isocyanate polyurethanes: synthesis, properties, and applications. *Polym Adv Technol*. 2015; 26: 707-761. doi: 10.1002/pat.3522.

10. Fourati Y, Hassen RB, Bayramoglu G, Boufi S. A one step route synthesis of polyurethane network from epoxidized rapeseed oil. *Prog Org Coat*. 2017; 105: 48-55. doi: 10.1016/j.porgcoat.2016.12.021.

11. Birukov O, Figovsky O, Leykin A, Potashnikov R, Shapovalov L, inventors; Lifschitz Yakov Mark, Nanotech Industries Inc, assignee. *Method of producing hybrid polyhydroxyurethane network on a base of carbonated-epoxidized unsaturated fatty acid triglycerides*. United State Patent US 20120208967. 2012 Aug 16.

12. Hudzenko NV, Filippovich AY, Grishchenko VK, Barantsova AV, Busko NA. Epoxy composites based on cyclic carbonates of vegetable oils. In: *Proceedings of the 2nd International Scientific Conference «Chemical Technology and Engineering»*. Ukraine; 2019. p. 245-246. (in Ukrainian). doi: 10.23939/cte2019.01.245.

13. Desroches M, Escouvois M, Auvergne R, Caillol S, Boutevin B. From vegetable oils to polyurethanes: synthetic routes to polyols and main industrial products. *Polym Rev*. 2012; 52: 38-79. doi: 10.1080/15583724.2011.640443.

14. Javni I, Hong DP, Petrovic ZS. Polyurethanes from soybean oil, aromatic, and cycloaliphatic diamines by nonisocyanate route. *J Appl Polym Sci*. 2013; 128: 566-571. doi: 10.1002/app.38215.