

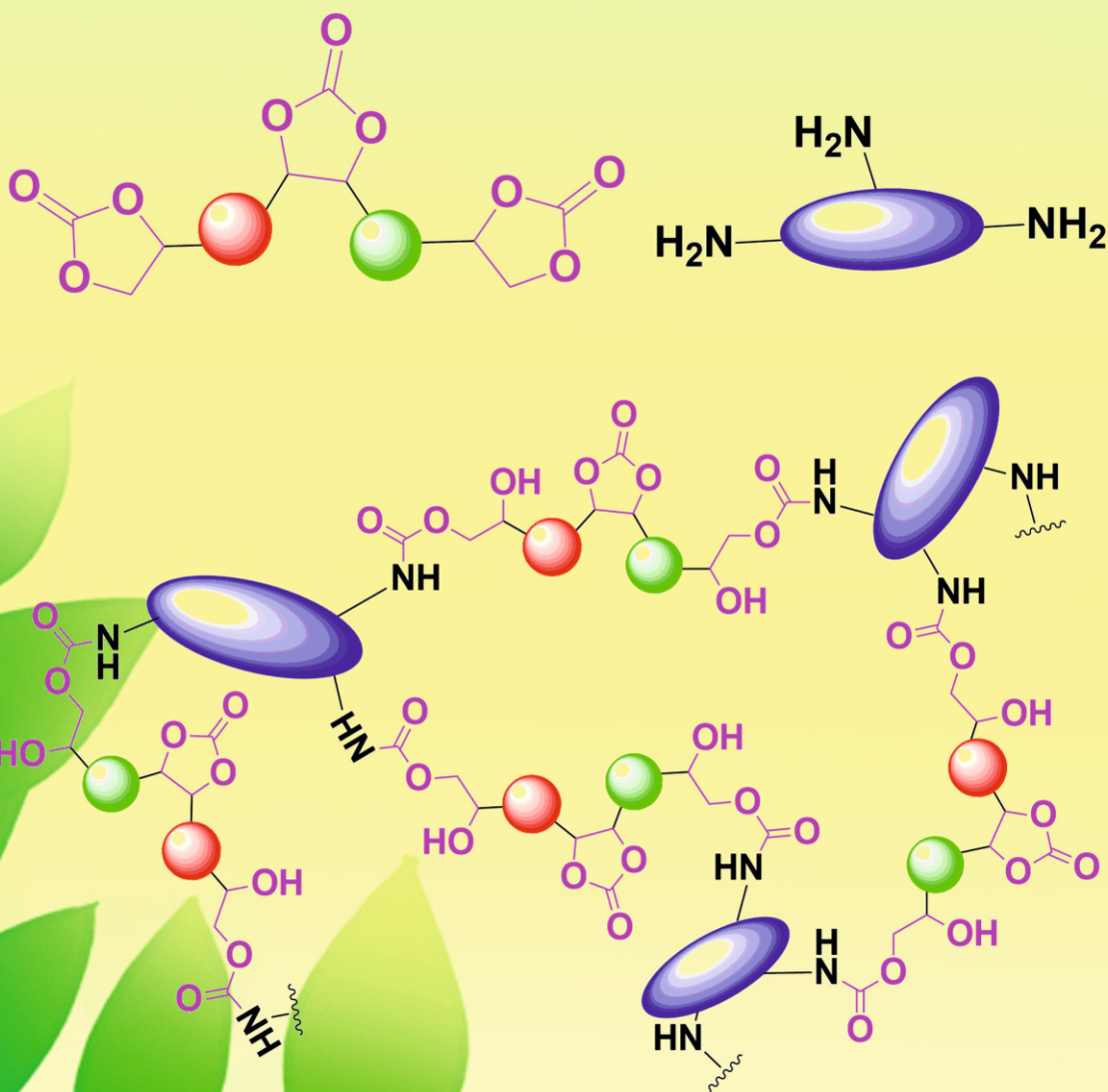


Южно-Уральский
государственный
университет

Национальный
исследовательский
университет

О.Л. Фиговский, О.И. Большаков, И.Н. Вихарева

НЕИЗОЦИАНАТНЫЕ ПОЛИУРЕТАНЫ: ЭКОЛОГИЧНЫЕ РЕШЕНИЯ NONISOCYANATE POLYURETHANES: GREEN SOLUTIONS



Челябинск, 2023

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Южно-Уральский государственный университет
НОЦ «Нанотехнологии»

О.Л. Фиговский, О.И. Большаков, И.Н. Вихарева

НЕИЗОЦИАНАТНЫЕ ПОЛИУРЕТАНЫ: ЭКОЛОГИЧНЫЕ РЕШЕНИЯ

Монография

Челябинск
Издательский центр ЮУрГУ
2023

УДК 691.175.6
Ф496

Одобрено
Советом Института естественных и точных наук

Рецензенты:

д.х.н., проф. Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН О.А. Ракитин;
канд. хим. наук, нач. отдела ТП ООО «ТМК ТР» Е.А. Никитин

Фиговский, О.Л.

Ф496 Неизоцианатные полиуретаны: экологичные решения: монография / О.Л. Фиговский, О.И. Большаков, И.Н. Вихарева. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2023. – 46 с.

ISBN 978-5-696-05359-2

Работа посвящена систематизации исследований в области новых экологически безопасных неизоцианатных полиуретановых материалов, выделению и анализу основных, наиболее перспективных направлений синтеза НИПУ. Обоснованы новые пути получения альтернативных неизоцианатных полиуретанов. Обобщены и проанализированы результаты исследований отечественных и зарубежных авторов в области синтеза неизоцианатных полиуретанов с применением растительного сырья. Показано, что возобновляемые источники биосырья обеспечивают широкий спектр зеленых прекурсоров для синтеза полиолов и полиизоцианатов. Представлен список патентных разработок в данной области за последние годы. Рассмотрены возможности оптимизации получения ключевого компонента НИПУ – циклического карбоната с применением углекислого газа. Обсуждаются устойчивые пути синтеза НИПУ для промышленного применения. Приведен обзор решений для получения вспененных материалов на основе неизоцианатных полиуретанов.

Книга предназначена для студентов старших курсов, аспирантов, преподавателей и научных сотрудников кафедр химического и химико-технологического профиля вузов.

УДК 691.175.6

ISBN 978-5-696-05359-2

© Фиговский О.Л., Большаков О.И.,
Вихарева И.Н., 2023

© Издательский центр ЮУрГУ, 2023

Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation
South Ural State University
REC "Nanotechnologies"

O.L. Figovsky, O.I. Bol'shakov, I.N. Vikhareva

**NONISOCYANATE POLYURETHANES:
GREEN SOLUTIONS**

Monograph

Chelyabinsk
SUSU Publishing Center
2023

Approved
By the Council of the Institute of Natural and Exact Sciences

Reviewers:
Doctor of Chemical Sciences, prof. of Institute of Organic Chemistry
named after N.D. Zelinsky RAS O.A. Rakitin;
Candidate of Chemical Sciences, Head of the Coating Technology Department
of LLC "PMC PS" E.A. Nikitin

Figovsky O.L.
Φ496 Nonisocyanate polyurethanes: green solutions: monograph / O.L. Figovsky,
O.I. Bol'shakov, I.N. Vikhareva. – Chelyabinsk: SUSU Publishing Center, 2023. – 46 p.
ISBN 978-5-696-05359-2

The work is devoted to the systematization of research in the field of new environmentally friendly non-isocyanate polyurethane materials, the identification and analysis of the main, most promising areas of synthesis of NIPU. New ways of obtaining alternative non-isocyanate polyurethanes are substantiated. The results of research by domestic and foreign authors in the field of synthesis of non-isocyanate polyurethanes using plant raw materials are summarized and analyzed. It is shown that renewable sources of bio-raw materials provide a wide range of green precursors for the synthesis of polyols and polyisocyanates. The list of patent developments in this area in recent years is presented. The possibilities of optimizing the production of a key component of NIPU – cyclic carbonate with the use of carbon dioxide are considered. Stable ways of NIPU synthesis for industrial applications are discussed. An overview of solutions for the production of foamed materials based on non-isocyanate polyurethanes is given.

The book is intended for senior students, postgraduates, teachers and researchers of departments of chemical and chemical-technological profile of universities.

ISBN 978-5-696-05359-2

© Figovsky O.L., Bol'shakov O.I.,
Vikhareva I.N., 2023
© SUSU Publishing Center, 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

CONTENTS

| | |
|--|----|
| Введение | |
| Introduction | 6 |
| Глава 1. Зеленые прекурсоры НИПУ | |
| Chapter 1. Green precursors of NIPU | 12 |
| 1.1. Углекислый газ | |
| 1.1. Carbon dioxide | 13 |
| 1.2. Растительные масла | |
| 1.2. Vegetable oils | 14 |
| 1.3. Другие зеленые прекурсоры | |
| 1.3. Other green precursors | 18 |
| Глава 2. Опыт получения вспененных неизоцианатных полиуретанов | |
| Chapter 2. Experience in obtaining foamed non-isocyanate polyurethanes | 26 |
| Глава 3. Покрытия на основе НИПУ | |
| Chapter 3. Coatings based on NIPU | 34 |
| Глава 4. Промышленные разработки получения НИПУ | |
| Chapter 4. Industrial developments of NIPU production | 37 |
| Заключение | |
| Conclusion | 39 |
| Библиографический список | |
| List of literature | 40 |

ВВЕДЕНИЕ

INTRODUCTION

В настоящее время разработано много видов полимеров различной химической структуры, на их основе получают огромный ассортимент полимерных материалов, удовлетворяющих потребности различных областей промышленности. Однако среди них необходимо выделить полиуретан, который обеспечивает получение технически важных видов полимерных материалов [1]. Объемы производства полиуретанов составили 24,7 млн тонн в 2021 году [2]. За последние несколько десятилетий полиуретан совершенно захватил индустрию покрытий, клеев, герметиков и эластомеров. Это связано с тем, что полиуретан является единственным материалом, который обеспечивает превосходное разнообразие физических и химических свойств, которые можно варьировать и адаптировать в соответствии с потребностями конечного применения. Полиуретан характеризуется высокими физико-механическими и электроизоляционными свойствами, износостойкостью, адгезией к различным поверхностям, атмосферно- и водостойкостью, удовлетворительной устойчивостью в слабых кислотах, щелочах, растворителях [3]. Благодаря своим характеристикам полиуретан перерабатывают всеми технологическими способами: прессованием, экструзией, литьем, заливкой [4–6]. На его основе получают различные типы материалов и изделий: наполненные, армированные, вспененные, ламинированные, в виде листов, плит, блоков, профилей, волокон, пленок, покрытий, адгезивов [7–9].

Полиуретаны представляют собой высокомолекулярные соединения с уретановыми группами $-\text{NHCOO}-$ в основной цепи. В макромолекулах также могут присутствовать простые эфирные, сложноэфирные, карбамидные и другие функциональные группы.

Традиционный метод получения полиуретанов – реакция полиприсоединения между алифатическим или ароматическим изоцианатом, содержащим не менее двух реакционноспособных групп, и олигомерным полиолом, имеющим два и более реакционноспособных атома водорода. Метод разработан Отто Байером в 1950-х годах и вскоре использование полиуретана охватило все основные отрасли промышленности и химические компании-гиганты, такие как BASF, DuPont, Dow Chemicals, начали массовое производство продукции на основе полиуретана [10, 11]. Данный полимер до сих пор широко используется в промышленности [11]. Однако основной проблемой получения полиуретанов яв-

At present, many types of polymers of various chemical structures have been developed; on their basis, a huge range of polymeric materials is obtained that meet the needs of various industries. However, among them it is necessary to single out polyurethane, which provides the production of technically important types of polymeric materials [1]. Polyurethane production volumes amounted to 24.7 million tons in 2021 [2]. Over the past few decades, polyurethane has completely taken over the industry of coatings, adhesives, sealants and elastomers. This is because polyurethane is the only material that provides an excellent variety of physical and chemical properties that can be varied and adapted to suit the needs of the end application. Polyurethane is characterized by high physical, mechanical and electrical insulating properties, wear resistance, adhesion to various surfaces, weather and water resistance, satisfactory stability in weak acids, alkalis, solvents [3]. Due to its characteristics, polyurethane is processed by all technological methods: pressing, extrusion, casting, pouring [4–6]. On its basis, various types of materials and products are obtained: filled, reinforced, foamed, laminated, in the form of sheets, plates, blocks, profiles, fibers, films, coatings, adhesives [7–9].

Polyurethanes are high molecular weight compounds with urethane groups $-\text{NHC(O)O}-$ in the main chain. The macromolecules may also contain ether, ester, urea and other functional groups.

The traditional method for producing polyurethanes is a polyaddition reaction between an aliphatic or aromatic isocyanate containing at least two reactive groups and an oligomeric polyol containing two or more reactive hydrogen atoms. The method was developed by Otto Bayer in the 1950s and soon the use of polyurethane covered all major industries and chemical giants such as BASF, DuPont, Dow Chemicals began mass production of products based on polyurethane [10, 11]. This polymer is still widely used in industry [11]. However, the main problem in the production of polyurethanes is the environmental aspect, since polymer precursors, isocyanates, are dangerous for the environment and humans, and their

ляется экологическая сторона, поскольку предшественники полимера – изоцианаты опасны для окружающей среды и человека, а их производство основано на использовании высокотоксичного газа фосген [12–15]. Фосген, в свою очередь, производится с использованием токсичных газов: хлора и монооксида углерода. К тому же выделяющийся хлороводород требует применения дорогостоящего сложного оборудования.

По этой причине возникла необходимость поиска альтернативных экологически безопасных маршрутов промышленного синтеза неизоцианатных полиуретанов. Получение экологически безопасных безизоцианатных компонентов в достаточной мере описано в научной литературе, присутствуют оригинальные исследовательские работы и подробные обзоры о синтезе НИПУ, исследовании их свойств, изучены кинетика, катализ и механизмы реакций процессов химии «зеленых» полиуретанов [16, 17].

Среди описанных в литературе способов получения неизоцианатных полиуретанов наибольшую популярность получил синтез, основанный на реакции моно-, ди- или полициклокарбонатов с алифатическими аминами. Неизоцианатный полиуретан (НИПУ) известен более 50 лет. Первые патенты были получены в 1950-х годах. За период 2017–2022 гг. в данном направлении были получены патенты в количестве более 90 тысяч. Основные патентообладатели: Covestro Deutschland AG, Dow Global Technologies Llc, Sika Technology Ag, 3M Innovative Properties Company, Basf Se, Henkel Ag & Co. Kgaа (см. таблицу).

production is based on the use of highly toxic phosgene gas [12–15]. Phosgene, in turn, is produced using toxic gases: chlorine and carbon monoxide. In addition, the released hydrogen chloride requires the use of expensive complex equipment.

For this reason, it became necessary to search for alternative environmentally friendly routes for the industrial synthesis of nonisocyanate polyurethanes. The production of environmentally friendly isocyanate-free components is sufficiently described in the scientific literature, there are original research papers and detailed reviews on the synthesis of NIPU, the study of their properties, the kinetics, catalysis and reaction mechanisms of the processes of the chemistry of "green" polyurethanes have been studied [16, 17].

Among the methods described in the literature for the production of non-isocyanate polyurethanes, the most popular synthesis is based on the reaction of mono-, di-, or polycyclocarbonates with aliphatic amines. Non-isocyanate polyurethane (NIPU) has been known for over 50 years. The first patents were obtained in the 1950s. For the period 2017–2022 more than 90,000 patents have been obtained in this direction. Major Patent Holders: Covestro Deutschland AG, Dow Global Technologies Llc, Sika Technology Ag, 3M Innovative Properties Company, Basf Se, Henkel Ag & Co. Kgaа (see the table).

Таблица / Table

Список патентов / List of patents

| № | Патент № / Приоритет (год) Patent No. / Priority (year) | Заявитель(ы)/ Изобретатель(ы) Applicant(s)/Inventor(s) | Название Name |
|---|--|---|--|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1 | EP3199569B1 / 2016 | M. Lauth, R. Mülhaupt, H. Blattmann / Faurecia Sieges dAutomobile SA Faurecia Interieur Industrie SAS | Неизоцианатные пенополиуретаны Non isocyanate polyurethane foams |
| 2 | US20170081274A1 / 2017 | P. Kudryavtsev, O. Figovsky / Lifschitz Yakov Mark Nanotech Industries Inc | Способ получения растворимых силика- тов с органическими катионами Method of producing soluble silicates with organic cations |

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|----|------------------------|---|--|
| 3 | CA2767784C / 2018 | Birukov O. Et al. / Hybrid coatings Canada Inc Polymate Ltd Nanotech Industries Inc | Способ получения гибридной полигидроксиуретановой сетки на основе карбонизированно-эпоксидированных триглицеридов ненасыщенных жирных кислот Method of producing hybrid polyhydroxyurethane network on a base of carbonated-epoxidized unsaturated fatty acid triglycerides |
| 4 | US20200231454A1 / 2018 | Jan-Erik Otterstedt / Prebona AB | Металлосодержащие составы Metal containing formulations |
| 5 | EP3755740A1 / 2018 | Drew V. Speer, Yue Sun / Cryovac LLC | Способ и рецептура пены, не содержащей изоцианатов, с использованием химии полиуретана, не содержащего изоцианатов Method and formulation for an isocyanate-free foam using isocyanate-free polyurethane chemistry |
| 6 | PL230456B1 / 2018 | Marcin Wloch, Janusz Datta | Способ получения неизоцианатных полигидроксиуретанов и неизоцианатных полигидроксиуретанэпоксидов Method for obtaining non-isocyanate polyhydroxyurethanes and non-isocyanate polyhydroxyurethane-epoxides |
| 7 | EP3320014A1 / 2018 | F. Fleischhaker et al. / BASF SE | Отверждаемые композиции Curable compositions |
| 8 | RU2683320C1 / 2018 | V.B. Obukhova, G.N. Pesternikov / Khimunivers LLC | Двойной полисилакат щелочного металла и органического основания Double polysilacate of alkali metal and organic base |
| 9 | JP6453888B2 / 2019 | Institut Polytechnique de Bordeaux | 5-членный циклобикарбонат с амидными связующими группами, их получение и применение для получения полимеров 5-membered ring biscarbonates with amide linking groups, their preparation and their use for the preparation of polymers |
| 10 | US20220195117A1 / 2019 | C. D. Jean-Michel et al. / Universite de Liege (ULG) | Самовоспламеняющиеся пенополиуретаны без изоцианатов Self-blowing isocyanate-free polyurethane foams |
| 11 | CA3119870A1 / 2019 | X. Wang et al. / Wanhua Chemical Group Co Ltd Wanhua Chemical Ningbo Co Ltd | Ионный водный эпоксидный отвердитель, способ его приготовления и его применение Ionic aqueous epoxy curing agent, preparation method therefor and use thereof |

Продолжение таблицы
Table (continued)

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|----|-----------------------|--|---|
| 12 | AU2016272843B2 / 2019 | Cytec Engineered Materials Ltd | Композиции из эпоксидных смол быстрого отверждения Fast cure epoxy resin compositions |
| 13 | JP2019525975A / 2019 | リー ジェン et al. / Eevonik Operations GMBH | Ионный жидкий отвердитель для отверждения при комнатной температуре Room temperature ionic liquid curing agent |
| 14 | EP3680270A1 / 2020 | G.A. Vedage et al. / Evonik Operations GMBH | Моноалкилированные диамины для эпоксидных составов: новые отвердители для эпоксидных систем Mono-alkylated diamines for epoxy formulations: novel curing agents for epoxy systems |
| 15 | EP2433985B1 / 2020 | I. S. Corley et al. / Hexion Research Belgium SA | Усовершенствованные эпоксидные системы для композитов Improved epoxy systems for composites |
| 16 | CN106164125B / 2020 | С·乌尔班·沙夫勒 / Sika Technology AG | Амины на основе фурана в качестве отвердителей для эпоксидных смол с низким содержанием летучих органических соединений Furan-based amines as curing agents for epoxy resins in low voc applications |
| 17 | EP3755740A1 / 2020 | Drew V. Speer, Yue Sun / Cryovac LLC | Способ и рецептура пены, не содержащей изоцианатов, с использованием химии полиуретана, не содержащего изоцианатов Method and formulation for an isocyanate-free foam using isocyanate-free polyurethane chemistry |
| 18 | EP3532526B1 / 2020 | L. Gehringer et al. / Reichhold As | Композиция из эпоксидной смолы быстрого отверждения для волокнисто-матричных полуфабрикатов Rapid curing epoxy-resin composition for fiber-matrix semifinished products |
| 19 | KR102205915B1 / 2021 | 춘흥 인아힘 etc. | Композиция из эпоксидной смолы для волокнисто-матричных полуфабрикатов Epoxy resin composition for fiber-matrix semifinished products |
| 20 | CN113698578A / 2021 | 熊大连 | Способ приготовления и нанесения эпоксидного отвердителя из карданола на водной основе Preparation method and application of water-based cardanol epoxy curing agent |

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|----|-----------------------|---|---|
| 21 | EP3762443A1 / 2021 | P. G. Patel et al. / Evonik Operations GmbH | Циклоалифатические амины для эпоксидных композиций: новый отвердитель для эпоксидных систем Cycloaliphatic amines for epoxy formulations: a novel curing agent for epoxy systems |
| 22 | AU2017349047B2 / 2022 | L. Gehringer et al. / Reichhold As | Композиция из эпоксидной смолы быстрого отверждения для волокнисто-матричных полуфабрикатов Rapid curing epoxy-resin composition for fiber-matrix semifinished products |
| 23 | EP4089134A1 / 2021 | L. Bouteiller, L. Luiz, S. Pensec / Centre national de la recherche scientifique CNRS Sorbonne Universite | Модифицированные плавлением термопластичные полиуретаны и содержащая их композиция Thermoplastic polyurethanes modified by melting and composition containing them |
| 24 | CN114605627A / 2022 | 李杨, 缪鹏程, 冷雪菲, 刘杰 / Dalian university of technology | Внутрицепочечный полигидроксиалифатический поликарбонат и способ его получения In-chain polyhydroxy aliphatic polycarbonate and preparation method thereof |
| 25 | WO2022238341A1 / 2022 | L. Bouteiller, L. Luiz, S. Pensec | Модифицированные расплавом термопластичные полиуретаны и композиция с их содержанием Melt-modified thermoplastic polyurethanes and composition comprising the same |

Практическое применение НИПУ на основе эпоксидно-аминных композиций и пятичленных циклокарбонатов (ЦК) (1,3,3-диоксолан-2-онов) в покрытиях, герметиках, клеях и т. д. было в значительной степени разработано ещё в СССР О. Фиговским, В. Михеевым, В. Строгановым и др. в 1970–1990-х годах.

Проблемой также остается разработка термореактивных материалов на основе НИПУ, подлежащих дальнейшей переработке, поскольку поперечные связи осложняют их переработку в расплаве. Изготовление полимерных нанокомпозитов является распространенной стратегией улучшения свойств полимерных материалов. В связи с этим были использованы полиэдрические олигомерные силсесквиоксаны (POSS) с циклическими карбонатными концевыми группами в качестве ковалентно-связанных нанонаполнителей для разработ-

The practical application of NIPU based on epoxy-amine compositions and five-membered cyclocarbonates (CCs) (1,3,3-dioxolan-2-ones) in coatings, sealants, adhesives, etc. was largely developed back in the USSR by O. Figovsky, V. Mikheev, V. Stroganov and others in the 1970s–1990s.

The development of thermosetting materials based on NIPU, subject to further processing, also remains a problem, since crosslinks complicate their processing in the melt. The fabrication of polymer nanocomposites is a common strategy for improving the properties of polymeric materials. In this regard, polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) with cyclic carbonate end groups were used as covalently bound nanofillers to develop PHU-based (polyhydroxyurethanes) composites suitable for processing [18]. The inclusion of

ки пригодных для переработки композитов на основе полигидроксиуретанов (ПГУ) [18]. Включение POSS приводит к повышенной термической стабильности и значительному увеличению модуля каучукоподобного плато сеток по сравнению с ПГУ без наполнителя. Такие композиты загрузкой POSS до 10 масс. % можно перерабатывать в расплаве при повышенных температурах несколько циклов обработки. Полное восстановление свойств достигнуто использованием наночастиц POSS.

POSS results in increased thermal stability and a significant increase in the modulus of the rubbery mesh plateau compared to unfilled PHU. Such composites loading POSS up to 10 wt. % can be processed in the melt at elevated temperatures for several processing cycles. Full recovery of properties achieved using POSS nanoparticles.

Глава 1. ЗЕЛЕННЫЕ ПРЕКУРСОРЫ НИПУ

Chapter 1. GREEN PRECURSORS OF NIPU

Осознание необходимости защиты окружающей среды и спрос на экологически чистые продукты способствовали развитию альтернативных неизоцианатных путей получения полиуретанов. Наиболее распространенные пути получения неизоцианатного полиуретана: карбонатный путь, амин в карбамат, реакции карбаматов, реакции мочевины.

В научной литературе особое внимание исследователей и ученых уделяется замене нефтяных ресурсов в качестве невозобновляемых источников устойчивым альтернативам. Такой путь развития пластмассовой промышленности является наиболее перспективным с экологической точки зрения. Наиболее известными компаниями, производящими биосырье для синтеза полиуретанов, являются BASF, DuPont, Allessa, Myriant, General Mills Co., Covestro, Henkel Corporation and BioAmber [19].

В настоящее время подавляющее большинство полимеров получают на основе нефтехимического сырья. Около 6% мировой годовой добычи нефти используется для производства полимеров [20]. Возобновляемые ресурсы служат перспективной заменой традиционному нефтяному сырью в производстве полимеров и композитов, включая эластомеры, пластмассы, а также гидрогели, гибкую электронику, смолы. Однако коммерческое применение биополимеров в мире составляет только 1% из более, чем 300 млн тонн полимеров [21, 22]. Жесткие требования к получаемым полимерным материалам объясняют, почему мало коммерчески успешных биополимеров в настоящее время. Лидирующие позиции по объему производства принадлежат трем основным биополимерам (%): PLA – 13.9, PBAT – 13.4, PE – 11.8.

В основном продолжающиеся исследования сосредоточены на замену ископаемого сырья возобновляемыми альтернативами на основе биомассы растений. В частности, мономеры, такие как диоксид углерода, растительные масла и углеводы, терпены, показали отличные характеристики для производства различных устойчивых материалов и продуктов. Таким образом, существует потребность в производстве высококачественных полимеров из возобновляемых ресурсов, избегая при этом истощения запасов нефти и проблем с утилизацией [23, 24].

Awareness of the need to protect the environment and the demand for environmentally friendly products have contributed to the development of alternative non-isocyanate routes to the production of polyurethanes. The most common ways to obtain non-isocyanate polyurethane: Carbonate route, amine to carbamate, reactions of carbamates, reactions of urea.

In the scientific literature, special attention of researchers and scientists is paid to the replacement of oil resources as non-renewable sources with sustainable alternatives. This way of development of the plastic industry is the most promising from an environmental point of view. The best known companies producing biofeedstock for the synthesis of polyurethanes are BASF, DuPont, Allessa, Myriant, General Mills Co., Covestro, Henkel Corporation and BioAmber [19].

Currently, the vast majority of polymers are obtained on the basis of petrochemical raw materials. About 6% of the world's annual oil production is used for the production of polymers [20]. Renewable resources serve as a promising replacement for traditional petroleum feedstock in the production of polymers and composites, including elastomers, plastics, as well as hydrogels, flexible electronics, and resins. However, the commercial use of biopolymers in the world is only 1% of more than 300 million tons of polymers [21, 22]. Strict requirements for the obtained polymeric materials explain why there are few commercially successful biopolymers at present. The leading positions in terms of production belong to the three main biopolymers (%): PLA – 13.9, PBAT – 13.4, PE – 11.8.

Much of the ongoing research is focused on replacing fossil fuels with renewable alternatives based on plant biomass. In particular, monomers such as carbon dioxide, vegetable oils and carbohydrates, and terpenes have shown excellent performance in the production of various sustainable materials and products. Thus, there is a need to produce high quality polymers from renewable resources while avoiding oil depletion and disposal issues [23, 24].

1.1. Углекислый газ

Использование отработанных парниковых газов, включая двуокись углерода, для получения полезных и ценных полимеров давно представляет интерес для исследователей, и этот химический процесс сейчас находится на пороге коммерциализации. Процесс позволяет получать 30–50 % массы полимера из углекислого газа, а остальная часть получена из нефти, что определяет экономические и экологические преимущества [25–27].

Пионерскими работами в этой области можно назвать изобретения академика О.Л. Фиговского в СССР: SU 707258 A1 Способ получения эпоксициклокарбонатных смол; SU 671318 A1 Способ получения эпоксидных смол.

Углекислый газ распространен, нетоксичен, дешев и универсален. Являясь парниковым газом, углекислый газ способствует изменению климата, что приводит к повышению уровня моря и экстремальным погодным условиям. Концентрация углекислого газа в атмосфере из-за антропогенных выбросов ежегодно увеличивается на 3,9 % [28].

Перспективность применения углекислого газа для полимеризации в промышленных масштабах очевидна: потенциальная возможность снижения количества углекислого газа в атмосфере способствует экономике замкнутого цикла [27, 28].

Эффективность процесса связывания углекислого газа сильно зависит от применяемого катализатора. В основном, гомогенный катализ обеспечивает гораздо более продуктивное включение диоксида углерода в полимерную цепь, что приводит к сбалансированному соотношению эпоксида и диоксида углерода и дает алифатические поликарбонаты. Напротив, гетерогенный катализ требует более жестких условий синтеза и обеспечивает низкий уровень поглощения углекислого газа [29, 30]. Однако в настоящее время методы находятся на ранней стадии разработки. Коммерциализация процесса связана с перспективностью применения. Низкомолекулярные поликарбонаты с концевыми гидроксильными группами или полиэфиркарбонаты применяются в качестве полиолов при производстве полиуретанов [31–33]. Высокомолекулярные поликарбонаты уже используются в качестве связующих и расходных материалов. Улучшение их свойств будет способствовать расширению их приложения, включающее жесткие пластмассы. Важное преимущество вторичного использования углекислого газа – использование существующей инфраструктуры для нефтехимического производство полимеров. Например, полимеризацию возможно проводить с использованием существующих реакторов и методов обработки и очистки.

1.1. Carbon dioxide

The use of waste greenhouse gases, including carbon dioxide, to produce useful and valuable polymers has long been of interest to researchers, and this chemical process is now on the cusp of commercialization. The process makes it possible to obtain 30–50% of the mass of the polymer from carbon dioxide, and the rest is obtained from oil, which determines economic and environmental benefits [25–27].

The inventions of Academician O.L. Figovsky in the USSR: SU 707258 A1 Method for producing epoxycyclocarbonate resins; SU 671318 A1 Method for producing epoxy resins.

Carbon dioxide is common, non-toxic, cheap and versatile. As a greenhouse gas, carbon dioxide contributes to climate change, leading to sea level rise and extreme weather. The concentration of carbon dioxide in the atmosphere due to anthropogenic emissions increases annually by 3.9% [28].

The prospect of using carbon dioxide for polymerization on an industrial scale is obvious: the potential possibility of reducing the amount of carbon dioxide in the atmosphere contributes to the circular economy [27, 28].

The efficiency of the carbon dioxide sequestration process is highly dependent on the catalyst used. In general, homogeneous catalysis provides a much more productive incorporation of carbon dioxide into the polymer chain, resulting in a balanced ratio of epoxide and carbon dioxide and yielding aliphatic polycarbonates. On the contrary, heterogeneous catalysis requires more stringent synthesis conditions and provides a low level of carbon dioxide uptake [29, 30]. However, the methods are currently at an early stage of development. The commercialization of the process is associated with the prospects of application. Low molecular weight polycarbonates with terminal hydroxyl groups or polyester carbonates are used as polyols in the production of polyurethanes [31–33]. High molecular weight polycarbonates are already being used as binders and consumables. Improving their properties will expand their applications to include rigid plastics. An important advantage of carbon dioxide recycling is the use of existing infrastructure for the petrochemical production of polymers. For example, the polymerization may be carried out using existing reactors and processing and purification methods.

Первые промышленные испытания по включению в полимеризацию углекислого газа из выбросов на угольной электростанции в Соединенном Королевстве позволяют давать оптимистичные прогнозы [34]. Эффективность катализа реакции и качество продукта были сравнимы с использованием сверхчистого диоксида углерода. Одним из способов использования углекислого газа является получение диметил гидантоина, используемого для синтеза водорастворимых эпоксидных олигомеров и далее циклокарбонатных олигомеров, водостойких после отверждения.

1.2. Растительные масла

Один из возможных зеленых путей синтеза не-изоцианатных полиуретанов – использование функционализованного растительного масла, что привело к появлению нового ряда биоразлагаемых, возобновляемых и устойчивых источников НИПУ [35].

Растительные масла – экологически чистые и ежегодно возобновляемые ресурсы в качестве сырья для полимеров [36, 37]. Каждое масло содержит различные комбинации и количества жирных кислот в триглицеридах, что позволяет использовать различное сырье для различных целей. Некоторые растительные масла могут непосредственно сшиваться в полимеры [38]. Обычно полимеризация растительных масел требует их превращения в реакционноспособные мономеры, в основном введением новых групп в цепь за счет функционализации двойных связей. Например, эпоксидирование и раскрытие цикла эпоксидированных масел, гидроформилирование, озонлиз, реакция с малеиновым ангидридом, амидирование, переэтерификация полиолами, тиол-еновое сочетание [39–49] (схема 1).

Эпоксидирование растительных масел – типичная процедура их функционализации и некоторые эпоксидированные растительные масла (например, соевое, льняное) доступны на рынке, что делает их использование в качестве сырья для полимеров привлекательным маршрутом.

Так, в работе [50] эффективно осуществлен синтез широкого спектра циклических карбонатов из эпоксидов на основе ненасыщенных кислот и CO_2 с использованием лантанового катализатора. Универсальность этого катализатора подтверждена синтезом одиннадцати монозамещенных циклических карбонатов и бисциклического карбоната, полученных из отходов эпоксидированной жирной кислоты. Затем некоторые из синтезированных карбонатов использовались для получения полигидроксиуретанов реакцией с 1,4-диаминобутаном (схема 2).

The first commercial trials to incorporate carbon dioxide from emissions from a coal-fired power plant in the United Kingdom into polymerization lead to optimistic predictions [34]. The reaction catalysis efficiency and product quality were comparable with ultrapure carbon dioxide. One of the ways to use carbon dioxide is to obtain dimethyl hydantoin, which is used for the synthesis of water-soluble epoxy oligomers and further cyclocarbonate oligomers that are water-resistant after curing.

1.2. Vegetable oils

One possible green route for the synthesis of non-isocyanate polyurethanes is the use of functionalized vegetable oil, which has led to a new range of biodegradable, renewable and sustainable sources of NIPU [35].

Vegetable oils are environmentally friendly and annually renewable resources as a raw material for polymers [36, 37]. Each oil contains different combinations and amounts of fatty acids in triglycerides, allowing different raw materials to be used for different purposes. Some vegetable oils can directly crosslink into polymers [38]. Typically, the polymerization of vegetable oils requires their conversion into reactive monomers, mainly by introducing new groups into the chains through the functionalization of double bonds. For example, epoxidation and ring opening of epoxidized oils, hydroformylation, ozonolysis, reaction with maleic anhydride, amidation, transesterification with polyols, thiol-ene coupling [39–49] (Scheme 1).

Epoxidation of vegetable oils is a typical functionalization procedure and some epoxidized vegetable oils (e.g. soybean, linseed) are available on the market, making their use as polymer feedstock an attractive route.

Thus, in [50], the synthesis of a wide range of cyclic carbonates from epoxides based on unsaturated acids and CO_2 was efficiently carried out using a lanthanum catalyst. The versatility of this catalyst was confirmed by the synthesis of eleven monosubstituted cyclic carbonates and a bicyclic carbonate obtained from epoxidized fatty acid waste products. Then some of the synthesized carbonates were used to obtain polyhydroxyurethanes by reaction with 1,4-diaminobutane (Scheme 2).

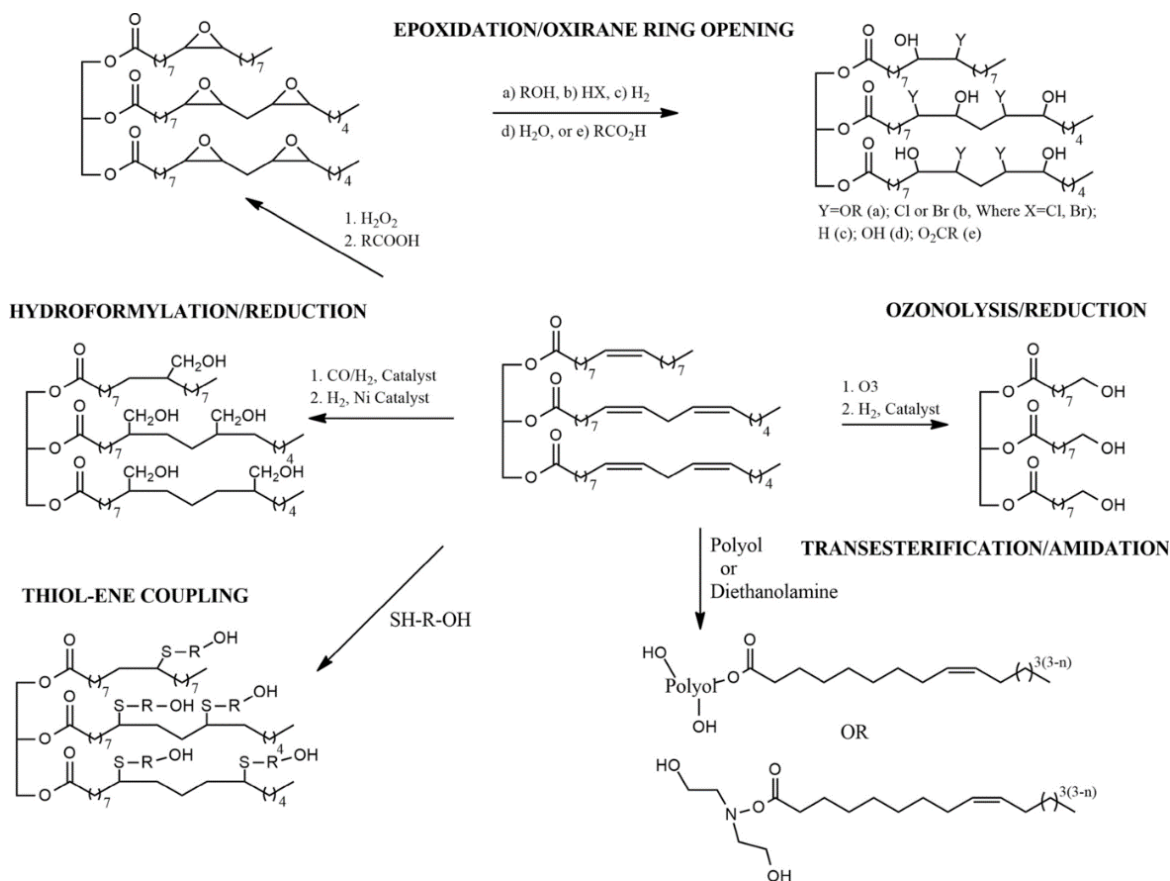


Схема 1. Функционализация двойных связей триглицеридов растительных масел

Scheme 1. Functionalization of double bonds of triglycerides of vegetable oils

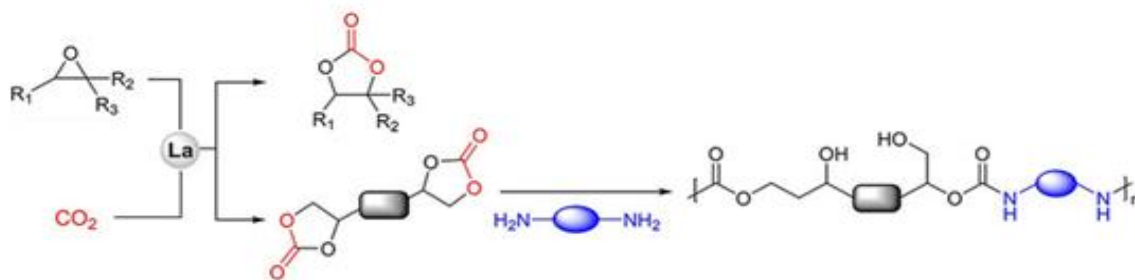


Схема 2. Синтез полигидроксиуретанов

Scheme 2. Synthesis of polyhydroxyurethanes

Другие исследователи в качестве катализаторов для химической фиксации диоксида углерода в циклические карбонаты разработали ряд недорогих и устойчивых амидатных комплексов алюминия [51]. Реакции с использованием терминальных эпоксидов в качестве субстратов проводили при комнатной температуре и давлении углекислого газа 1 бар в присутствии иодида тетрабутиламмония в качестве сокатализатора в отсутствие раство-

Other researchers have developed a number of inexpensive and stable aluminum amidate complexes as catalysts for the chemical fixation of carbon dioxide into cyclic carbonates [51]. Reactions using terminal epoxides as substrates were carried out at room temperature and 1 bar carbon dioxide pressure in the presence of tetrabutylammonium iodide as cocatalyst in the absence of solvent. Under

рителя. В этих условиях были достигнуты превосходные превращения и селективность для широкого диапазона терминальных эпоксидов. Катализатор также использовали для синтеза дизамещенных циклических карбонатов из внутренних эпоксидов и диоксида углерода (схема 3).

these conditions, excellent conversions and selectivity were achieved for a wide range of terminal epoxides. The catalyst has also been used to synthesize disubstituted cyclic carbonates from internal epoxides and carbon dioxide (Scheme 3).

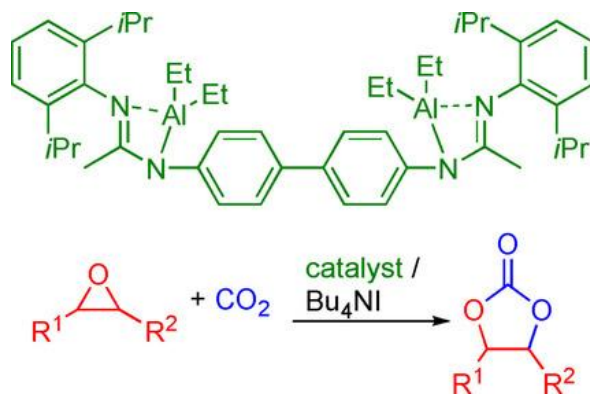


Схема 3. Синтез дизамещенных циклических карбонатов

Scheme 3. Synthesis of disubstituted cyclic carbonates

Диметаллические комплексы алюминия (сален) проявляют исключительно высокую каталитическую активность в синтезе циклических карбонатов из концевых эпоксидов и углекислого газа при температуре и давлении окружающей среды [52–54].

Карбонизированные растительные масла использовались для получения неизоцианатных полиуретанов: эпоксидная группа реагирует с диоксидом углерода с образованием циклических карбонатов без побочных продуктов [55, 56]. Реакция протекает в присутствии катализатора, при высоком давлении и при умеренных температурах. Затем карбонизированные масла взаимодействуют с полифункциональными аминными соединениями для синтеза полигидроксиуретанов [55]. Использование карбонизированных мономеров для производства ценных продуктов является одним из доступных решений для снижения количества присутствующего в атмосфере CO_2 . Углекислый газ рассматривается как ресурс, а не отходы [57].

Показано, что реакция сшивания частично карбонизированных эпоксицированных соевых масел различными диаминами проходит через два режима [58]: (i) для $T < 100$ °C режим ПГУ, во время которого все карбонатные функциональные группы ЭСМ с коэффициентом карбонизации от 45% реагируют с образованием несшитого форполимера ПГУ (вязкая жидкость), (ii) для $T \geq 100$ °C гибридный режим, во время которого эпоксидные функциональные группы реагируют с образованием гибридного терморезистивного полимера (эластичного твердого). Этот факт указывает на задержку

Aluminum dimetallic complexes (salens) exhibit exceptionally high catalytic activity in the synthesis of cyclic carbonates from terminal epoxides and carbon dioxide at ambient temperature and pressure [52–54].

Carbonized vegetable oils have been used to produce non-isocyanate polyurethanes: the epoxy group reacts with carbon dioxide to form cyclic carbonates without by-products [55, 56]. The reaction proceeds in the presence of a catalyst, at high pressure and at moderate temperatures. Then carbonized oils interact with polyfunctional amine compounds for the synthesis of polyhydroxyurethanes [55]. The use of carbonized monomers to produce valuable products is one of the available solutions to reduce the amount of CO_2 present in the atmosphere. Carbon dioxide is seen as a resource, not a waste [57].

It has been shown that the crosslinking reaction of partially carbonized epoxidized soybean oils with various diamines proceeds through two modes [58]: (i) for $T < 100$ °C PHU mode, during which all ESBO carbonate functional groups with a carbonization factor of 45% or more react to form a non-crosslinked PHU prepolymer (viscous liquid), (ii) for $T \geq 100$ °C hybrid mode, during which the epoxy functional groups react to form a hybrid thermoset polymer (flexible solid). This fact indicates a delay in the onset of the reaction compared to the aminolysis of the corre-

начала реакции по сравнению с аминолизом соответствующих карбонатов. Согласно результатам можно предположить, что реакция реакционноспособных карбонатов с медленными эпоксидами приводит к уменьшению побочных реакций, таких как аминолиз сложного эфира и внутримолекулярная циклизация.

Среди возможных маршрутов функционализации растительных масел можно выделить метатезис. Метатезис представляет обмен алкилиденовыми группами между реагентами в присутствии катализаторов рутения. Самометатезис приводит к получению сложной смеси линейных олигомеров макроциклической структуры, сшитых полимеров, а также транс-/цис-изомеров, повышающих реакционную способность растительного масла. Кросс-метатезис с этиленом дает триглицериды с концевыми двойными связями. Последний маршрут обеспечивает преимущества: меньшие стерические препятствия, отсутствие оборванных цепей (схема 4) [59–62].

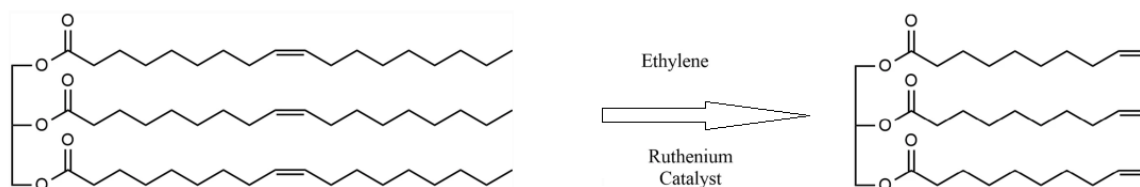


Схема 4. Кросс-метатезис триглицеридов растительных масел

Scheme 4. Cross-metathesis of vegetable oil triglycerides

Маршрут получения НИПУ через циклические карбонаты наиболее перспективен. Циклические карбонаты привлекают внимание исследователей как растворители [61], электролиты [62], так и в качестве исходных соединений для синтеза полимеров [63–65]. В связи с этим ведутся активные исследования реакции эпоксидов и CO_2 для получения циклических карбонатов с привлечением различных каталитических систем на основе ионных жидкостей [66, 67], металлоорганических каркасов [68], органо-катализаторов [69] и гомогенных катализаторов [70–72]. Примечательно, что использование металлических катализаторов не очень привлекает исследователей. Необходимо отметить также основную тенденцию: преобразование монофункционального терминала эпоксидов в соответствующие циклические карбонаты [69, 70, 73, 74]. Напротив, в других исследованиях для синтеза полифункциональных карбонатов применяли только ограниченное число каталитических систем [75–79]. Однако синтез подобных карбонатов представляет особый интерес, так как они являются мономерами для синтеза неизоцианатных полиуретанов [80–84].

sponding carbonates. The results suggest that the reaction of reactive carbonates with slow epoxides leads to a reduction in side reactions such as ester aminolysis and intramolecular cyclization.

Metathesis can be singled out among the possible routes for the functionalization of vegetable oils. Metathesis is the exchange of alkylidene groups between reactants in the presence of ruthenium catalysts. Self-metathesis results in a complex mixture of linear macrocyclic oligomers, cross-linked polymers, and trans/cis isomers that increase the reactivity of the vegetable oil. Cross metathesis with ethylene gives triglycerides with terminal double bonds. The latter route provides advantages: less steric hindrance, no dangling chains (Scheme 4) [59–62].

The route for obtaining NIPU through cyclic carbonates is the most promising. Cyclic carbonates attract the attention of researchers as solvents [61], electrolytes [62], and as starting compounds for the synthesis of polymers [63–65]. In this regard, active studies are underway on the reaction of epoxides and CO_2 for the preparation of cyclic carbonates using various catalytic systems based on ionic liquids [66, 67], organometallic frameworks [68], organocatalysts [69], and homogeneous catalysts [70–72]. It is noteworthy that the use of metal catalysts is not very attractive to researchers. It is also necessary to note the main trend: the transformation of the monofunctional terminal of epoxides into the corresponding cyclic carbonates [69, 70, 73, 74]. On the contrary, in other studies, only a limited number of catalytic systems were used for the synthesis of polyfunctional carbonates [75–79]. However, the synthesis of such carbonates is of particular interest, since they are monomers for the synthesis of nonisocyanate polyurethanes [80–84].

Бисвас и др. показали, что азидная функциональность может быть введена в цепь жирных кислот эпоксирированного соевого масла нуклеофильным присоединением азидна натрия к эпоксиридной группе [85]. Подобный подход также удобно использовать для введения терминальных тройных связей в цепи жирных кислот соевого масла [86]. Такие азидированные и алкинированные соевые масла могут быть эффективно использованы в условиях отсутствия катализатора и растворителя. Процесс образования биополимеров проводят при температуре до 100 °С. Термический метод дает более чистые и более гомогенно сшитые биополимеры, чем процедура с катализатором. Таким методом были испытаны несколько растительных масел (касторовое, рапсовое, кукурузное, соевое и льняное). Все масла показали перспективность применения.

1.3. Другие зеленые прекурсоры

Натуральные растительные масла доказали свою эффективность и обещают перспективное использование в качестве зеленых предшественников для синтеза НИПУ. Тем не менее в течение последних лет с целью расширения исходного сырья для синтеза НИПУ встречаются работы, использующие другие возобновляемые ресурсы, такие как терпены [87], изосорбид [88], производные танина и лигнина [89, 90], ванилин [91] и глицерин [92].

Терпены и терпеноиды характеризуются изопреновыми единицами. Наиболее известным примером политерпена является натуральная резина. Терпены являются компонентами эфирных масел, получаемых из хвойной смолы в виде пинена, в качестве побочных продуктов производства цитрусовых, таких как лимонен. Терпены давно используются в парфюмерной промышленности и органическом синтезе. Годовой объем производства их более 10 млн тонн [93]. Эпоксиды на основе терпенов считаются перспективными субстратами для получения циклических карбонатов на биологической основе [94–97]. Другие терпены исследуются в качестве мономеров для производства полимеров: скипидар из сосны деревьев *Pinus spp.* состоит в основном из α -пинена (45–97%) и β -пинена (0,5–28%), и лимонен, который извлекают из кожуры цитрусовых [98]. Мировое производство этих мономеров скромно. Недостатком терпенов является их низкая молекулярная масса полимера, что ограничивает их механические характеристики. Другим ограничивающим фактором коммерциализации терпенов является относительно высокая стоимость.

R-(+)-лимонен представляет собой коммерчески доступный возобновляемый ресурс, получаемый из кожуры цитрусовых. В работе [99] предложили путь синтеза НИПУ из R-(+)-лимонена в 3 после-

Biswas et al. showed that azide functionality can be introduced into the fatty acid chain of epoxidized soybean oil by nucleophilic addition of sodium azide to the epoxy group [85]. A similar approach can also be conveniently used to introduce terminal triple bonds into soybean oil fatty acid chains [86]. Such azidated and alkylated soybean oils can be used effectively in the absence of a catalyst and solvent. The process of formation of biopolymers is carried out at temperatures up to 100 °C. The thermal method produces cleaner and more homogeneously cross-linked biopolymers than the catalyzed procedure. Several vegetable oils (castor, rapeseed, corn, soybean and linseed) have been tested in this way. All oils have shown promising applications.

1.3. Other green precursors

Natural vegetable oils have proven to be effective and show promise as green precursors for NIPU synthesis. Nevertheless, in recent years, in order to expand the initial raw material for the synthesis of NIPU, there are works using other renewable resources, such as terpenes [87], isosorbide [88], tannin and lignin derivatives [89, 90], vanillin [91], and glycerol [92].

Terpenes and terpenoids are characterized by isoprene units. The best-known example of a polyterpene is natural rubber. Terpenes are components of essential oils obtained from pine resin in the form of pinene, as by-products of the production of citrus fruits such as limonene. Terpenes have long been used in the perfume industry and organic synthesis. Their annual production is over 10 Mte [93]. Epoxides based on terpenes are considered promising substrates for the production of biologically based cyclic carbonates [94–97]. Other terpenes are being explored as monomers for polymer production: Turpentine from pine trees *Pinus spp.* consists mainly of α -pinene (45–97%) and β -pinene (0.5–28%), and limonene, which is extracted from citrus peels [98]. World production of these monomers is modest. The disadvantage of terpenes is their low polymer molecular weight, which limits their mechanical performance. Another limiting factor in the commercialization of terpenes is the relatively high cost.

R-(+)-limonene is a commercially available renewable resource derived from citrus peels. The paper [99] proposed a route for the synthesis of NIPU from R-(+)-limonene in 3

довательные стадии. Первоначально путем стереоселективной дибромгидратации R-(+)-лимонена с использованием N-бромсукцинимид (NBS) проводят синтез транс-лимонен-бис-эпоксида (транс-LBE). При 60 °C выход транс-LBE составляет 97%. Далее проводили циклоприсоединение CO₂ при гомогенном катализе коммерчески доступным хлоридом тетрабутиламмония (ТВАС). Конверсия транс-LBE 98% была достигнута при 120 °C, 40 бар через 48 часов. Заключительная сополимеризация LBC и алкилдиаминов позволила получить НИПУ с перспективными характеристиками. Трансизомер LBC дает полимеры с более высокой молекулярной массой и прочностью. Соотношение LBC к диамину 1:1 дает полимеры с большей длиной цепи, в то время как соотношение 1:0,5 увеличивает термостабильность и жесткость НИПУ. Модификация синтезируемого полимера возможна благодаря наличию гидроксильных боковых цепей, что является ценным для применений в качестве покрытий и герметиков.

Высокие стерические затруднения внутренних эпоксидов приводят к меньшей реакционной способности, чем у терминальных эпоксидов на нефтяной основе [100, 101]. Низкая активность означает, что необходим поиск подходящих катализаторов процесса вовлечения углекислого газа [102, 103].

Более ранняя работа Schimpf et al. [104] сообщает о безрастворной карбонизации коммерческого LBE с помощью углекислого газа при 135 °C и 30 бар в присутствии 2 масс. % катализатора ТВАВ в течение 4 дней. После очистки LBC кристаллизацией из этилацетата и триэтиламина значительно увеличилась температура стеклования полученного полимера, прочность и жесткость. Бер и др. [105] провели более быструю карбонизацию при 30 бар и 140 °C в течение 45 часов. Результат показал отсутствие примесей.

Полученные в результате сополимеризации LBC с диаминами НИПУ представляют собой многообещающую замену обычным ПУ на нефтяной основе. Однако достигаемые термостойкость, молекулярная масса и наличие примесей препятствуют их коммерческой жизнеспособности.

Следующим ресурсом для получения НИПУ можно считать непищевую лигноцеллюлозную биомассу, которая доступна во всем мире, возобновляема и устойчива. Основным компонентом лигноцеллюлозной биомассы является целлюлоза. Изосорбид является одним из производных целлюлозы. Благодаря своей универсальности и широким возможностям применения изосорбид – перспективный строительный блок для производства тонких химикатов и биоразлагаемых полимеров [106].

Изосорбид – диол с двумя конденсированными фурановыми кольцами (схема 5).

successive steps. Initially, trans-limonene-bis-epoxide (trans-LBE) was synthesized by stereoselective dibromohydration of R-(+)-limonene using N-bromosuccinimide (NBS). At 60°C, the yield of trans-LBE is 97%. Next, CO₂ cycloaddition was carried out under homogeneous catalysis with commercially available tetrabutylammonium chloride (TBAC). A trans-LBE conversion of 98% was achieved at 120°C, 40 bar after 48 hours. The final copolymerization of LBC and alkyl diamines resulted in NIPU with promising characteristics. The trans isomer of LBC produces polymers with higher molecular weight and strength. A 1:1 ratio of LBC to diamine results in longer chain length polymers, while a 1:0.5 ratio increases the thermal stability and stiffness of NIPU. Modification of the synthesized polymer is possible due to the presence of hydroxyl side chains, which is valuable for applications as coatings and sealants.

The high steric hindrance of internal epoxides results in less reactivity than petroleum based terminal epoxides [100, 101]. The low activity means that it is necessary to search for suitable catalysts for the process of carbon dioxide entrainment [102, 103].

Earlier work by Schimpf et al. [104] reported the solutionless carbonization of commercial LBE with carbon dioxide at 135°C and 30 bar in the presence of 2 wt. % TBAC catalyst for 4 days. After purification of LBC by crystallization from ethyl acetate and triethylamine, the resulting polymer's glass transition temperature, strength and stiffness increased significantly. Behr et al. [105] performed a faster carbonization at 30 bar and 140°C for 45 hours. The result showed no impurities.

The resulting copolymerization of LBCs with diamines, NIPUs represent a promising replacement for conventional petroleum-based PUs. However, the thermal stability, molecular weight, and presence of impurities that are achieved hinder their commercial viability.

The next resource for obtaining NIPU is non-food lignocellulosic biomass, which is available worldwide, renewable and sustainable. The main component of lignocellulosic biomass is cellulose. Isosorbide is one of the derivatives of cellulose. Due to its versatility and wide range of applications, isosorbide is a promising building block for the production of fine chemicals and biodegradable polymers [106].

Isosorbide is a diol with two fused furan rings (Scheme 5).

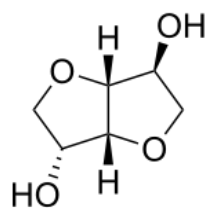


Схема 5. Изосорбид

Scheme 5. Isosorbide

Две вторичные гидроксильные группы имеют разную ориентацию, что приводит к разной химической активности и позволяет проводить селективные превращения изосорбида. Гидроксильная группа в положении 5 ориентирована эндо и образует водородную связь с атомом кислорода соседнего фуранового кольца, что делает ее более нуклеофильной и более реакционноспособной.

Мировой рынок изосорбида оценивался в 413,4 млн долларов на 2020 год и по прогнозам вырастет до 703,1 млн долларов к 2027 году [107]. Несколько полимеров на основе изосорбидов уже коммерциализированы. Поликарбонаты POLYSORB, DURABIO [108] и PLANEXT [109] обладают конкурентными характеристиками с традиционными полимерами. Сополиэфиры изосорбида с терефталевой кислотой являются более экологичной и биоразлагаемой альтернативой полиэтилентерефталату [110]. Показано, что биосовместимые и биоразлагаемые изосорбидные полиуретаны подходят для биомедицинских, косметических и текстильных применений [111–113].

Функционализация изосорбида в бис(метилкарбонат)изосорбид (ИВМС) обеспечивает дополнительные возможности для реакций полимеризации с диолами или диаминами [111]. Изосорбид-бис(метилкарбонат) позволяет избежать использования токсичных веществ, таких как фосген, дисфосген. ИВМС получают в результате реакции метоксикарбонилирования между изосорбидом и диметилкарбонатом (DMC) (схема 6). В качестве побочного продукта образуется метанол, который легко испаряется из реакционной среды и рециркулируется для других химических процессов.

Диметилкарбонат является нетоксичным и биоразлагаемым, полученным с помощью экологически чистого процесса, не образующего нежелательных побочных продуктов. Диметилкарбонат можно считать универсальным реактивом в реакциях карбонилирования и метилирования с образованием диметилизосорбида. Выбор маршрута зависит от основности катализатора, характера нуклеофила, от условий реакции (время и температура) [114].

The two secondary hydroxyl groups have different orientations, which leads to different chemical activity and allows selective transformations of isosorbide. The hydroxyl group at position 5 is endo-oriented and forms a hydrogen bond with the oxygen atom of the adjacent furan ring, making it more nucleophilic and more reactive.

The global market for isosorbide was estimated at \$413.4 million in 2020 and is projected to grow to \$703.1 million by 2027 [107]. Several polymers based on isosorbides have already been commercialized. POLYSORB, DURABIO [108] and PLANEXT [109] polycarbonates have competitive performance with conventional polymers. Copolyesters of isosorbide with terephthalic acid are a more environmentally friendly and biodegradable alternative to polyethylene terephthalate [110]. Biocompatible and biodegradable isosorbide polyurethanes have been shown to be suitable for biomedical, cosmetic, and textile applications [111–113].

The functionalization of isosorbide to isosorbide bis(methyl carbonate) (IBMC) provides additional opportunities for polymerization reactions with diols or diamines [111]. Isosorbide-bis(methyl carbonate) avoids the use of toxic substances such as phosgene, disphosgene. IBMC is produced by a methoxycarbonylation reaction between isosorbide and dimethyl carbonate (DMC) (Scheme 3). Methanol is formed as a by-product, which easily evaporates from the reaction medium and is recycled for other chemical processes.

DMC is non-toxic and biodegradable, obtained through an environmentally friendly process that does not form unwanted by-products. DMC can be considered a universal reagent in carbonylation and methylation reactions with the formation of dimethyl isosorbide. The choice of route depends on the basicity of the catalyst, the nature of the nucleophile, and the reaction conditions (time and temperature) [114].

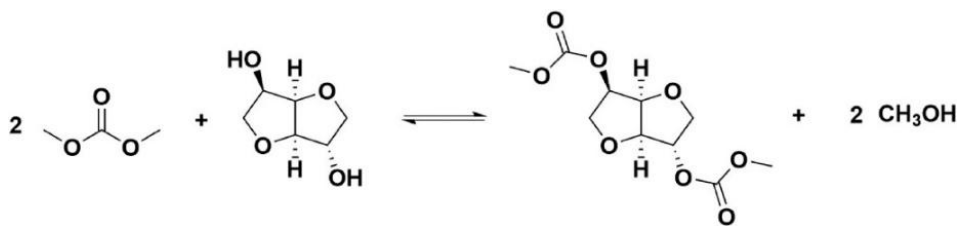


Схема 6. Синтез бис(метилкарбонат) изосорбида

Scheme 6. Synthesis of isosorbide bis(methyl carbonate)

Выбор катализатора определяет направление реакции образования ИВМС. В зависимости от размера используемого катиона металла активируется эндо- либо экзо-ОН-группа в молекуле изосорбида. Металл с большим ионным радиусом (K^+ или Cs^+) в катализаторе способствует атаке экзо-ОН на карбонильные группы диметилкарбоната [115].

Чатти и др. [116] показали, что низконуклеофильные катализаторы, например, диоктаноат олова или тетрабутоксид титана, способствуют метилированию вместо карбоксилирования изосорбида с помощью DMC и приводят к смеси алкиловых эфиров.

В качестве мономера для синтеза полиуретанов и эпоксидных смол представляет большой интерес диглицидиловый эфир изосорбида. Его можно считать био-альтернативой диглицидиловому эфиру бисфенола-А (DGEBA), наиболее распространенному исходному мономеру в эпоксидных составах [117]. Алифатические диамины в качестве отвердителей эффективно отверждают диглицидиловый эфир изосорбида с образованием полиуретанов, полезных для покрытий, клеев и композитов [118].

Для замены DGEBA в эпоксидных смолах Дарроман и соавт. [119] разработали смеси изосорбида и карданола. Смешанные смолы отверждались при комнатной температуре. Характеристики полученных полимеров сравнимы с коммерческими продуктами нефтяного происхождения при нанесении покрытий.

Получен и изучен ряд региоизомерных изосорбидных моноглицидиловых эфиров, а также диастереомерно чистых моноэпоксидных производных [120]. В результате анионной полимеризации с раскрытием кольца мономеров с метоксизамком получены линейные простые полиэфиры, связанные изосорбидными звеньями. Полученные полимеры характеризуются высокой молекулярной массой, температурой стеклования около 10–15 °С и термической стабильностью до 300 °С.

Синтез неизоцианатных полиуретанов на основе изосорбидных мономеров с карбоксильными функциональными группами вызывает значитель-

The choice of catalyst determines the direction of the IBMC formation reaction. Depending on the size of the metal cation used, the endo- or exo-OH group in the isosorbide molecule is activated. A metal with a large ionic radius (K^+ or Cs^+) in the catalyst facilitates the attack of exo-OH on the carbonyl groups of DMC [115].

Chatti et al. [116] showed that low nucleophilic catalysts, such as stannous dioctanoate or titanium tetrabutoxide, promote methylation instead of isosorbide carboxylation with DMC, and lead to a mixture of alkyl esters.

Diglycidyl ether of isosorbide is of great interest as a monomer for the synthesis of polyurethanes and epoxy resins. It can be considered a bio-alternative to bisphenol-A diglycidyl ether (DGEBA), the most common starting monomer in epoxy formulations [117]. Aliphatic diamines as curing agents effectively cure isosorbide diglycidyl ether to form polyurethanes useful for coatings, adhesives, and composites [118].

To replace DGEBA in epoxy resins, Darroman et al. [119] developed mixtures of isosorbide and cardanol. The mixed resins were cured at room temperature. The characteristics of the resulting polymers are comparable to commercial petroleum products in coating applications.

A number of regioisomeric isosorbide monoglycidyl ethers, as well as diastereomerically pure monoepoxide derivatives, have been obtained and studied [120]. As a result of anionic ring-opening polymerization of monomers with a methoxy lock, linear polyethers bound by isosorbide units were obtained. The resulting polymers are characterized by high molecular weight, a glass transition temperature of about 10–15 °С, and thermal stability up to 300 °С.

The synthesis of nonisocyanate polyure-

ный интерес. Однако в литературе встречается мало работ подобной направленности.

Разработка полиуретанов с высокой молекулярной массой на основе изосорбида по-прежнему представляет собой серьезную проблему. Решающее значение имеет разработка новых катализаторов, которые увеличат реакционную способность изосорбидов.

Безизоцианатный полиуретановый клей для древесины был получен из органосольвентного лигнина, который представляет собой биосырье, доступное в больших количествах и производимое как побочный продукт бумажной промышленности [121]. Образовавшиеся олигомеры в результате совместной реакции трех используемых реагентов (лигнина, диметилкарбоната и гексаметилендиамина) были линейной и разветвленной структуры. Клей показал удовлетворительные механические свойства после горячего прессования при 230 °С. Тем не менее реакционная способность клея НИПУ была успешно повышена за счет добавления небольшого процента силанового связующего агента. С добавлением силана предлагаемый клей НИПУ также можно использовать при температуре горячего прессования ниже 200 °С.

Бисфенолы на основе лигнина – экологически чистые альтернативы для синтеза циклических карбонатов. Ароматическая структура и гидроксильная функциональность позволяют использовать их в качестве прекурсоров в синтезе НИПУ [122]. Например, Чен и соавт. [123] провели реакцию глицидирования возобновляемого бисфенола на основе креозола с эпихлоргидрином в присутствии NaOH и последующее циклоприсоединение CO₂ в присутствии ТБАБ и хлорида бензилтриэтиламмония (BnEt₃NCl). Полученный бисциклический карбонат испытали в реакции полиприсоединения с различными диаминами.

Изучено влияние структурных особенностей циклических карбонатов на основе лигнина (содержание метоксигрупп и заместителей мостикового углерода) на термомеханические свойства терморезактивных НИПУ [124]. Наличие метоксигрупп привело к продуктам с более высокой ударной вязкостью, чем у ВРА/ВРФ-аналогов, без какого-либо заметного снижения прочности. НИПУ по своей природе содержит водородные связи между уретановыми и гидроксильными группами, а полученные из лигнина продукты обеспечивают дополнительные меж- и внутримолекулярные водородные связи через метоксизаместители, что приводит к повышению прочности полимера на растяжение.

Таким образом, комбинированный эффект упаковки цепей и увеличения водородных связей обеспечил лучшие прочностные характеристики

thanes based on isosorbide monomers with carboxyl functional groups is of considerable interest. However, there are few works of this kind in the literature.

The development of high molecular weight polyurethanes based on isosorbide is still a major challenge. Of decisive importance is the development of new catalysts that will increase the reactivity of isosorbides.

An isocyanate-free polyurethane wood adhesive was obtained from organo-solvent lignin, which is a bio-raw material available in large quantities and produced as a by-product of the paper industry [121]. The resulting oligomers as a result of the joint reaction of the three reagents used (lignin, dimethyl carbonate, and hexamethylenediamine) had a linear and branched structure. The adhesive showed satisfactory mechanical properties after hot pressing at 230 °С. However, the reactivity of the NIPU adhesive has been successfully increased by adding a small percentage of a silane coupling agent. With the addition of silane, the proposed NIPU adhesive can also be used at hot pressing temperatures below 200 °С.

Lignin-based bisphenols are environmentally friendly alternatives for the synthesis of cyclic carbonates. The aromatic structure and hydroxyl functionality allows them to be used as precursors in the synthesis of NIPU [122]. For example, Chen et al. [123] carried out the glycidylation of a renewable creosol-based bisphenol with epichlorohydrin in the presence of NaOH and subsequent CO₂ cycloaddition in the presence of ТБАБ and benzyltriethylammonium chloride (BnEt₃NCl). The resulting bicyclic carbonate was tested in a polyaddition reaction with various diamines.

The effect of the structural features of lignin-based cyclic carbonates (the content of methoxy groups and bridging carbon substituents) on the thermomechanical properties of thermosetting NIPUs was studied [124]. The presence of methoxy groups resulted in products with higher toughness than ВРА/ВРФ counterparts without any noticeable reduction in strength. NIPU inherently contains hydrogen bonds between urethane and hydroxyl groups, and lignin-derived products provide additional inter- and intramolecular hydrogen bonds through methoxy substituents, resulting in increased tensile strength of the polymer.

Thus, the combined effect of chain packing and increased hydrogen bonding resulted in

НИПУ из лигнина, чем у аналогичных традиционных полиуретанов.

Ванилин тоже можно назвать перспективной биомолекулой-прекурсором для производства циклических карбонатов. Fash и др. [125] получили бифункциональные циклические карбонаты из ванилина путем включения CO₂ в эпоксицированные соединения в присутствии катализатора LiBr.

Дубильную кислоту в качестве возобновляемого сырья для синтеза НИПУ использовали Esmaili и др. [126]. Полученный из дубильной кислоты циклический карбонат смешивали с различными алифатическими и ароматическими аминами для получения сетей полиуретанов.

Menard с соавторами [127] использовали для синтеза полиуретанов феруловую кислоту из лигноцеллюлозной биомассы через бисциклические карбонатные прекурсоры. Zhang с соавторами [128] сообщили о синтезе циклического карбоната из 2,5-фурандикарбоновой кислоты (FDCA), полученной из целлюлозной биомассы, путем внедрения CO₂ в диглицидиловый эфир FDCA в присутствии бромида тетраэтиламмония в качестве катализатора.

Крахмал является перспективным сырьем для разработки биоразлагаемых пластиков. Тем не менее промышленное применение материалов на основе крахмала в значительной степени ограничено из-за высокой хрупкости, низких механических характеристик, высокой восприимчивости к влаге и его несовместимости с некоторыми гидрофобными полимерами.

Наличие гидроксильных групп в молекуле крахмала обеспечивает возможности для различных типов физических и химических модификаций.

Прививка к полиуретанам (ПУ) – наиболее часто используемый метод химической модификации крахмала, при котором образуется ковалентная связь между крахмальным субстратом и реакционноспособными концевыми группами изоцианатов [129]. Реакция между крахмалом и ПУ для производства крахмально-полиуретановых гибридов и композитов возможна тремя методами: химическая прививка крахмала с группой NCO форполимера ПУ; модификация крахмала полиуретановым форполимером; модификация ПУ структуры. Наиболее часто модификацию проводят посредством гидроксильных групп крахмала: реакцией их с NCO-группами изоцианатов с образованием ковалентной связи. Универсальность подобного метода облегчает потенциальное промышленное применение крахмала в композициях с полиуретанами. Но главными недостатками метода можно считать многостадийность процесса и использование органических растворителей.

better strength characteristics for lignin NIPU than comparable traditional polyurethanes.

Vanillin can also be called a promising precursor biomolecule for the production of cyclic carbonates. Fash et al. [125] obtained bifunctional cyclic carbonates from vanillin by incorporating CO₂ into epoxidized compounds in the presence of a LiBr catalyst.

Tannic acid was used as a renewable raw material for the synthesis of NIPU by Esmaili et al. [126]. The cyclic carbonate derived from tannic acid was mixed with various aliphatic and aromatic amines to form polyurethane networks.

Menard et al. [127] used ferulic acid from lignocellulosic biomass via bicyclic carbonate precursors to synthesize polyurethanes. Zhang et al. [128] reported the synthesis of a cyclic carbonate from 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) derived from cellulosic biomass by incorporating CO₂ into FDCA diglycidyl ether in the presence of tetraethylammonium bromide as a catalyst.

Starch is a promising raw material for the development of biodegradable plastics. However, the industrial use of starch-based materials is largely limited due to its high brittleness, poor mechanical performance, high moisture susceptibility, and its incompatibility with some hydrophobic polymers.

The presence of hydroxyl groups in the starch molecule provides opportunities for various types of physical and chemical modifications.

Grafting to polyurethane (PU) is the most commonly used method of chemical modification of starch, in which a covalent bond is formed between the starch substrate and the reactive terminal groups of isocyanates [129]. The reaction between starch and PU for the production of starch-polyurethane hybrids and composites is possible by three methods: chemical grafting of starch with the NCO group of the PU prepolymer; modification of starch with a polyurethane prepolymer; modification of PU structure. Most often, the modification is carried out through the hydroxyl groups of starch: by reacting them with the NCO groups of isocyanates to form a covalent bond. The versatility of this method facilitates the potential industrial application of starch in compositions with polyurethanes. But the main disadvantages of the method can be considered a multi-stage process and the use of organic solvents.

Однако гибриды/композиты крахмала с НИПУ на сегодняшний день мало изучены. Nyok Ling Tai и др. исследовали совместимость крахмала и НИПУ [130]. Кристаллизуемые НИПУ были синтезированы без катализаторов ступенчатой полимеризацией этиленкарбоната и трех диаминов (1,2-этандиамина, 1,4-бутандиамина и 1,6-гександиамина). Затем мономеры НИПУ объединяли с модифицированным крахмалом для синтеза гибридных материалов крахмал-НИПУ. Было показано, что гидроксильные группы крахмала и НИПУ играют важную роль в образовании межмолекулярных водородных связей на границе раздела (схема 7).

However, hybrids/composites of starch with NIPU have been little studied to date. Nyok Ling Tai et al. investigated the compatibility of starch and NIPU [130]. Crystallizable NIPUs were synthesized without catalysts by stepwise polymerization of ethylene carbonate and three diamines (1,2-ethanediamine, 1,4-butanediamine, and 1,6-hexanediamine). The NIPU monomers were then combined with modified starch to synthesize starch-NIPU hybrid materials. The hydroxyl groups of starch and NIPU have been shown to play an important role in the formation of intermolecular hydrogen bonds at the interface (Scheme 7).

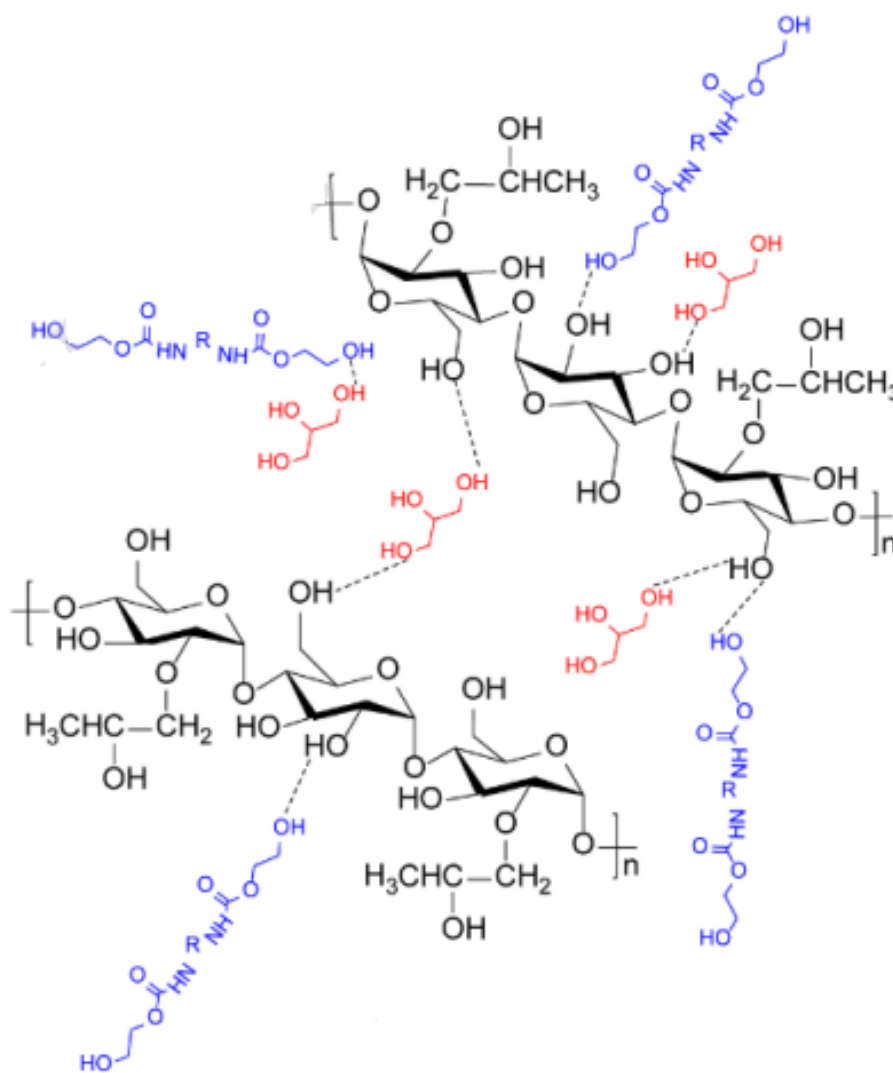


Схема 7. Структура гибридного материала крахмал-НИПУ

Scheme 7. Structure of the starch-NIPU hybrid material

Гидроксильные группы неизоцианатных полиуретанов эффективно взаимодействуют с молекулами крахмала в межфазной области, демонстри-

The hydroxyl groups of NIPU effectively interact with starch molecules in the interfacial region, demonstrating a significant improve-

руя значительное улучшение механических свойств получаемых пленок. Также было обнаружено, что компонент неизоцианатных полиуретанов увеличивает жесткость композитов и способствует повышению кристалличности композитов [131–133]. Оценка межфазного взаимодействия между крахмалом и неизоцианатными полиуретанами показала, что ОН-группы крахмального остова имеют хорошее сродство к НИПУ за счет образования нековалентных водородных связей. Однако при включении больших количеств НИПУ в крахмальную матрицу взаимодействие между фазами ухудшается.

ment in the mechanical properties of the resulting films. It was also found that the NIPU component increases the rigidity of the composites and promotes an increase in the crystallinity of the composites [131–133]. An assessment of the interfacial interaction between starch and NIPU showed that the OH groups of the starch backbone have a good affinity for NIPU due to the formation of non-covalent hydrogen bonds. However, when large amounts of NIPU are included in the starch matrix, the interaction between the phases deteriorates.

Глава 2. ОПЫТ ПОЛУЧЕНИЯ ВСПЕНЕННЫХ НЕИЗОЦИАНАТНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

Chapter 2. EXPERIENCE IN OBTAINING FOAMED NON-ISOCYANATE POLYURETHANES

В настоящее время на мировом рынке пеноматериалов доминируют полиуретаны. Основным недостатком этих пен остается использование токсичных изоцианатных реагентов.

Ведутся активные исследования по разработке вспененных пенополиуретанов на основе НИПУ. Однако в литературе встречаются лишь отдельные решения. Слабая проработанность вопроса обусловлена следующими факторами. Во-первых, невозможностью выделения вспенивающего агента в реакции формирования НИПУ, в отличие от классической реакции получения полиуретанов, где выделение CO_2 , формирующего пену идет непосредственно во время формирования полимера за счет гидролиза изоцианатной группы. Во-вторых, лишь недавно наметился тренд на государственное регулирование в сфере полиуретанов с целью замещения небезопасных изоцианатов.

Первое упоминание о возможности формирования пены на основе НИПУ относится к патенту 2014/0191156A1 USA [134]. В патенте описывается создание нового циклического карбонатного мономера, который может быть использован в качестве реакционноспособного промежуточного продукта для получения различных полимеров. Основой для циклических карбонатов в изобретении является дивиниларенокислы, которые предлагается переводить в соответствующие карбонаты при температуре около $100\text{ }^\circ\text{C}$ под давлением CO_2 около 5 атм, используя ТБАВ как катализатор.

Непосредственно вспененный НИПУ предлагается формировать реакцией карбонатов с отвердителем ТЕТА, используя циклогексан в качестве вспенивателя, а ПАВ в качестве стабилизатора пены. Вместе с тем, ни одно из свойств получаемой пены в патенте не раскрывается.

Способ формирования неизоцианатной композиции для распыления, а также устройство для осуществления процесса и рецептуры для формирования неизоцианатной пены представлены в патенте США 2015/0024138A1 [135]. Напыляемая смесь состоит из двух компонентов, подаваемых в нагреваемый смеситель. Химически данный патент основывается на реакции диановых эпоксидов с высоким эпоксидным числом и гидроксипуранового полупродукта, согласно схемы:

Polyurethanes currently dominate the global foam market. The main disadvantage of these foams is the use of toxic isocyanate reagents.

Active research is underway to develop foamed polyurethane foams based on NIPU. However, only isolated solutions are found in the literature. Weak elaboration of the issue is due to the following factors. Firstly, the impossibility of isolating the blowing agent in the reaction of forming NIPU, in contrast to the classical reaction of obtaining polyurethanes, where the release of CO_2 , which forms the foam, occurs directly during the formation of the polymer due to the hydrolysis of the isocyanate group. Secondly, only recently there has been a trend towards state regulation in the field of polyurethanes in order to replace unsafe isocyanates.

The first mention of the possibility of forming foam based on NIPU refers to the US patent 2014/0191156A1 [134]. The patent describes the creation of a new cyclic carbonate monomer that can be used as a reactive intermediate for the production of various polymers. The basis for cyclic carbonates in the invention is divinyl arene oxides, which are proposed to be converted into the corresponding carbonates at a temperature of about $100\text{ }^\circ\text{C}$ under a CO_2 pressure of about 5 atm, using ТБАВ as a catalyst.

Directly foamed NIPU is proposed to be formed by the reaction of carbonates with the ТЕТА hardener, using cyclohexane as a foaming agent, and surfactant as a foam stabilizer. However, none of the properties of the resulting foam in the patent is not disclosed.

A method for forming a non-isocyanate composition for spraying, as well as a device for implementing the process and formulations for forming a non-isocyanate foam are presented in US patent 2015/0024138A1 [135]. The spray mixture consists of two components fed into a heated mixer. Chemically, this patent is based on the reaction of high epoxy number dianic epoxides and a hydroxyurethane intermediate, according to the scheme:

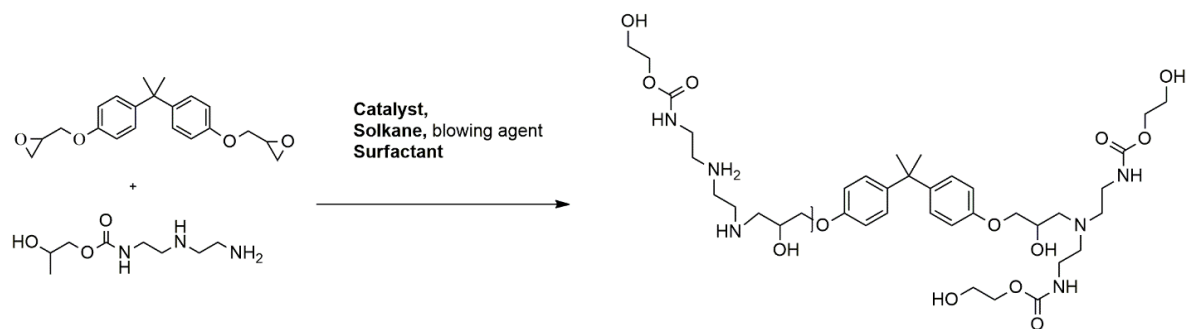


Схема 8. Получение НИПУ реакцией диановых эпоксидов с гидроксиуретанами

Scheme 8. Obtaining NIPU by the reaction of diene epoxides with hydroxyurethanes

По сути, это реакция между эпоксидом и уретансодержащим отвердителем аминного типа. Это, разумеется, противоречит общей установке на реакцию циклокарбоната и амина, но учитывая, что эпоксиды реагируют с аминами, лучше, чем карбонаты, такой подход оправдан. Патент подразумевает применение фторсодержащего фреона в качестве вспенивателя. Получаемая согласно изобретению пена не уступает по плотностным характеристикам (25–40 кг/м³) и жесткости (0,2–0,4 МПа). Однако теплопроводящие свойства остаются довольно низкими: 0,4–0,7 Вт/(м²·К).

В научных публикациях вспененные НИПУ впервые получены из карбоната, т.е. поли(пропиленоксида)бис-карбоната и триметилпропантрикарбоната и двух аминов [135]. Для вспенивания использовали эквивалентные количества вспенивающего агента МН 15. Реакция газ-выделения протекала между аминными группами отвердителя и SiH-группами вспенивающего агента МН15 путем высвобождения молекулярного водорода. Синтезированные пены представляют собой эластичные пены с высокой плотностью, а их структура и термические свойства зависят от степени сшивания, обеспечиваемой различием в функциональности циклического карбоната и структуре амина (схема 9) [136].

С целью получения вспененного НИПУ также была применена технология с использованием сверхкритического CO₂. С этой целью циклокарбонаты на основе диглицидилового эфира полиэтиленгликоля и эпоксицированного соевого масла получены путем циклоприсоединения CO₂ с использованием двухкомпонентного органокатализатора, состоящего из соли и фторированного спирта. НИПУ получали путем ступенчатой полимеризации в расплаве с биологически полученным аминоктивным олигоамидом. Наконец, пены НИПУ с мелкими порами (1–20 мкм), низкой плотностью ($d \approx 110$ кг/м³) и довольно низкой теплопроводностью

It is essentially a reaction between an epoxy and an amine-type urethane hardener. This, of course, contradicts the general approach to the reaction of cyclocarbonate and amine, but given that epoxides react with amines better than carbonates, this approach is justified. The patent implies the use of fluorine-containing freon as a blowing agent. The foam obtained according to the invention is not inferior in density characteristics (25–40 kg/m³) and rigidity (0.2–0.4 MPa). However, the heat-conducting properties remain rather low: 0.4–0.7 W/(m²·K).

For the first time in scientific publications, foamed NIPU was obtained from carbonate, i.e. poly (propylene oxide) bis-carbonate and trimethylpropane tricarbonate and two amines [135]. Equivalent amounts of blowing agent МН 15 were used for foaming. An outgassing reaction proceeded between the amine groups of the hardener and the SiH groups of МН15 by releasing molecular hydrogen. The synthesized foams are high density elastic foams and their structure and thermal properties depend on the degree of crosslinking provided by the difference in cyclic carbonate functionality and amine structure (Scheme 9) [136].

Supercritical CO₂ technology has also been applied to produce foamed NIPU. To this end, cyclocarbonates based on polyethylene glycol diglycidyl ester and epoxidized soybean oil were obtained by CO₂ cycloaddition using a two-component organocatalyst consisting of salt and fluorinated alcohol. NIPU was obtained by stepwise melt polymerization with a biologically derived amine-active oligoamide. Finally, NIPU foams with fine pores (1–20 μm), low density ($d \approx 110$ kg/m³), and rather low thermal conductivity ($\lambda = 50$ MW/(m·K))

стью ($\lambda = 50 \text{ МВт}/(\text{м}\cdot\text{К})$) были получены двухстадийным методом периодического вспенивания. Способ состоит из пропитки образцов НИПУ углекислым газом в сверхкритических условиях перед их расширением при температуре $80 \text{ }^\circ\text{C}$ (схема 10) [137].

were obtained by a two-stage periodic foaming method. The method consists of impregnation of NIPU samples with carbon dioxide under supercritical conditions before their expansion at a temperature of $80 \text{ }^\circ\text{C}$ (Scheme 10) [137].

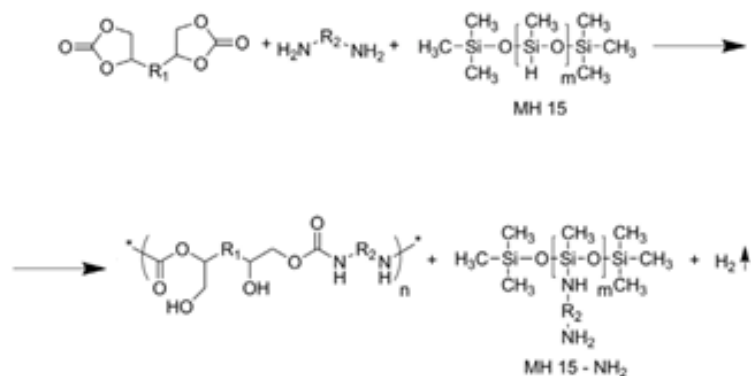


Схема 9. Общая схема образования пены НИПУ

Scheme 9. General scheme for the formation of NIPU foam

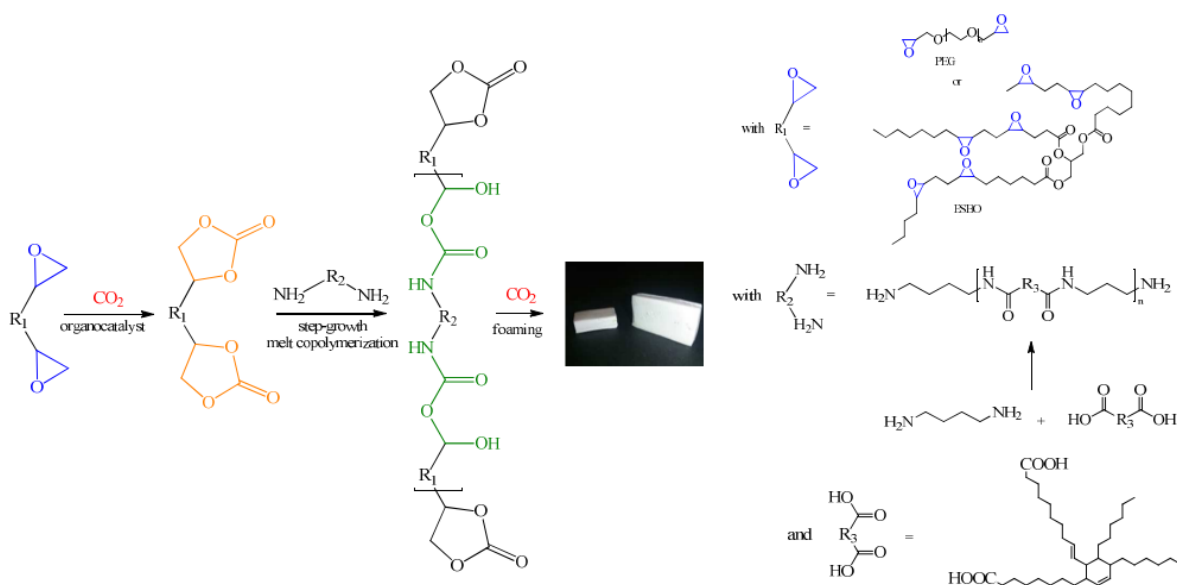


Схема 10. Микроэлементные пены NIPU

Scheme 10. NIPU microelement foams

В том же году был представлен универсальный способ получения гибких пенопластов на основе НИПУ, полученного полностью из растительного сырья путем отверждения смесей циклических карбонатов на основе триметилпропана (TMPGC /EO-TMPGC) с гексаметилендиамином. В качестве экологически безопасного вспенивающего агента был использован фреон (Солкан 365/227). Смешивание гибкого EO-TMPGC с жестким TMPGC су-

In the same year, a versatile process was introduced to produce 100% plant-based NIPU flexible foams obtained by curing mixtures of trimethylolpropane-based cyclic carbonates (TMPGC/EO-TMPGC) with hexamethylenediamine. Freon (Solkan 365/227) was used as an environmentally friendly blowing agent. Blending the flexible EO-TMPGC with the rigid TMPGC significantly improved the han-

щественно улучшило обработку пены НИПУ и дало возможность полностью контролировать свойства пены НИПУ. С увеличением содержания ЕО-TMPGC вязкость карбонатной смеси снижалась, что сопровождалось снижением температуры стеклования НИПУ. Таким образом, получать гибкие пены НИПУ на биологической основе для автомобильных сидений возможно, используя карбонатные смеси состава 60 масс. % TMPGC и 40 масс. % ЕО-TMPGC. Представленная гибкая пена НИПУ показала низкую плотность 83 кг/м³ [138].

dling of the NIPU foam and allowed full control over the properties of the NIPU foam. With an increase in the content of EO-TMPGC, the viscosity of the carbonate mixture decreased, which was accompanied by a decrease in the glass transition temperature of NIPU. Thus, it is possible to obtain flexible bio-based NIPU foams for car seats using carbonate mixtures with a composition of 60 wt. % TMPGC and 40 wt. % EO-TMPGC. Presented NIPU flexible foam showed a low density of 83 kg/m³ [138].

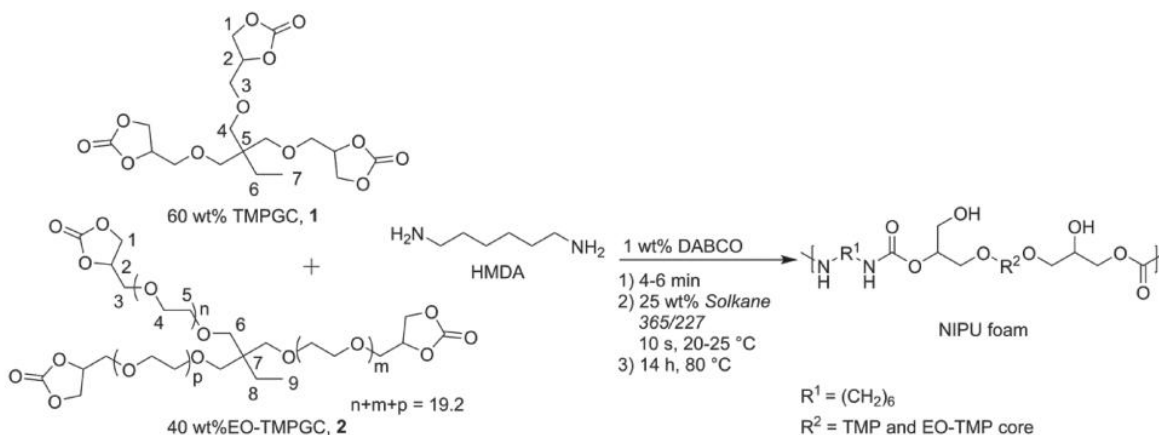


Схема 11. Получение гибких пенопластов НИПУ

Scheme 11. Preparation of flexible NIPU foams

Гибкие пенопласты НИПУ имеют очень хорошее значение гистерезиса (13,3%) в сочетании с твердостью 3,0 кПа. В отличие от современных вспенивающих агентов НИПУ и химических вспенивающих агентов на основе силикона, фторуглероды не встраиваются в структуру полимера, не требуют высокого давления и не выделяют легко воспламеняющегося водорода. Поскольку свойства НИПУ определяются исключительно составом смеси карбонатов, смешивание различных карбонатов устраняет необходимость включения менее реакционноспособных длинноцепочечных диаминов, таких как Приамин 1047 или Джеффамин, которые могут вызывать побочные реакции из-за более длительного времени реакции.

Flexible NIPU foams have a very good hysteresis value of 13.3% combined with a hardness of 3.0 kPa. Unlike modern NIPU blowing agents and silicon-based chemical blowing agents, fluorocarbons are not incorporated into the polymer structure, do not require high pressure, and do not release flammable hydrogen. Since the properties of NIPU are determined solely by the composition of the mixture of carbonates, mixing different carbonates eliminates the need to include less reactive long chain diamines such as Priamine 1047 or Jeffamine, which can cause side reactions due to longer reaction times.

Частично самонадувающийся и самотвердеющий пенополиуретан на биологической основе из неизоцианатных исходных на основе глюкозы (g-НИПУ) был получен реакцией глюкозы с диметилкарбонатом и гексаметилендиамином [139]. В этой работе самонадувающуюся пену на основе g-НИПУ готовили при комнатной температуре с использованием малеиновой кислоты в качестве инициатора и глутарового альдегида в качестве сши-

Partially self-inflating and self-curing biobased polyurethane foam from glucose-based non-isocyanate precursors (g-NIPU) was prepared by the reaction of glucose with dimethyl carbonate and hexamethylenediamine [139]. In this work, g-NIPU-based self-inflating foam was prepared at room temperature using maleic acid as an initiator and glutaraldehyde as a cross-linking agent. The resulting self-inflating rigid foams have good

вающего агента. Полученные самонадувающиеся жесткие пенопласты обладают хорошей упругостью, которая прямо пропорционально плотности пены. Увеличение количества глутарового альдегида или уменьшение количества малеиновой кислоты утолщает стенки клеток и увеличивает плотность пены.

Еще один пример экологического решения, приводящего к материалам полностью из природного сырья, – получение НИПУ из лигнина с использованием биомассы, как прекурсора для циклокарбонатов и для отвердителя. Впервые была использована уникальная нетоксичная схема циклокарбонизации. Получены НИПУ со свойствами, сравнимыми со свойствами классического цианатного полиуретана. Простота и безопасность представленной методики открывают возможность широкого применения химии лигнина [140]. К недостаткам метода можно отнести необходимость использования гидросиланов для вспенивания и общую высокую плотность получаемой пены [140].

resilience, which is directly proportional to the density of the foam. Increasing the amount of glutaraldehyde or decreasing the amount of maleic acid thickens the cell walls and increases the density of the foam.

Another example of an environmentally friendly solution leading to materials entirely from natural raw materials is the production of NIPU from lignin using biomass as a precursor for cyclocarbonates and for hardener. For the first time, a unique non-toxic cyclocarbonation scheme was used. NIPU have been obtained with properties comparable to those of classical cyanate polyurethane. The simplicity and safety of the presented technique open up the possibility of wide application of lignin chemistry [140]. The disadvantages of the method include the need to use hydrosilanes for foaming and the overall high density of the resulting foam [140].

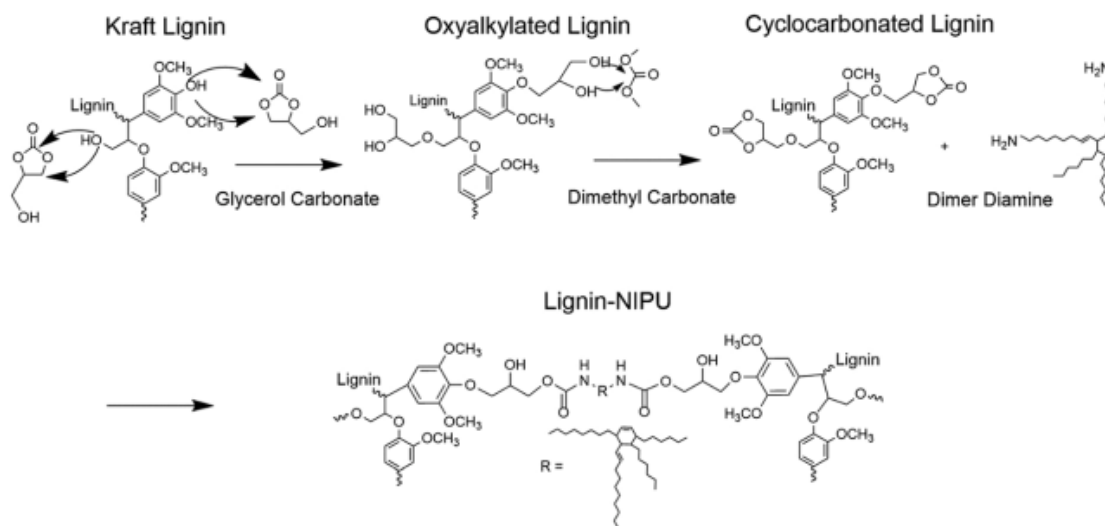


Схема 12. Схема реакции функционализации крафт-лигнина

Scheme 12. Reaction scheme for functionalization of kraft lignin

В другой работе для получения самовспенивающихся неизоцианатных политиоуретановых пен была проведена каскадная реакция [141]. Раскрытие кольца дитиокарбоната приводит к образованию in situ тиола, способного реагировать с обычным циклическим карбонатом с выделением CO₂, что представляет интересную альтернативу коммерческим пенополиуретанам. Метод задействует предыдущие наработки реакции Пирсона, но без прямого использования тиолов. Использование дитиокарбоната с более высокой реакционной способностью, чем циклический карбонат, позволило получить пористый материал при умеренной тем-

In another work, a cascade reaction was carried out to obtain self-foaming non-isocyanate polythiourethane foams [141]. Dithiocarbonate ring opening results in in situ formation of a thiol capable of reacting with conventional cyclic carbonate to release CO₂, which is an interesting alternative to commercial polyurethane foams. The method uses previous developments of the Pearson reaction, but without the direct use of thiols. The use of a dithiocarbonate with a higher reactivity than the cyclic carbonate made it possible to obtain a porous material at a moderate temper-

пературе (50 °C). Были определены необходимые параметры для получения пенопласта с оптимальными характеристиками: катализатор, 90 °C и соотношение дитиокарбоната имеют решающее значение для получения хорошо вспененного НИПУ. Свойства пены можно регулировать с помощью различных добавок. Использование ПАВ приводит к получению микропористого материала с преимущественно закрытой ячейистой структурой. Образование пены с большими ячейками обеспечивается добавками, использующими стабилизацию Пикеринга. Термостабильность материала повышали с помощью огнезащитных добавок. Перспективность метода заключается в применении смеси двуокиси углерода и сероуглерода для получения циклокарбоната и тиоциклокарбоната, что позволяет избежать стадии их смешения.

ature (50 °C). The necessary parameters were determined to obtain foam with optimal performance: Catalyst, 90 °C and dithiocarbonate ratio are critical to obtain a well-foamed NIPU. Foam properties can be adjusted with various additives. The use of surfactants results in a microporous material with a predominantly closed cell structure. Large cell foam formation is provided by additives using Pickering stabilization. The thermal stability of the material was improved with the help of flame retardant additives. The prospect of the method lies in the use of a mixture of carbon dioxide and carbon disulfide to obtain cyclocarbonate and thiocyclocarbonate, which avoids the stage of their mixing.

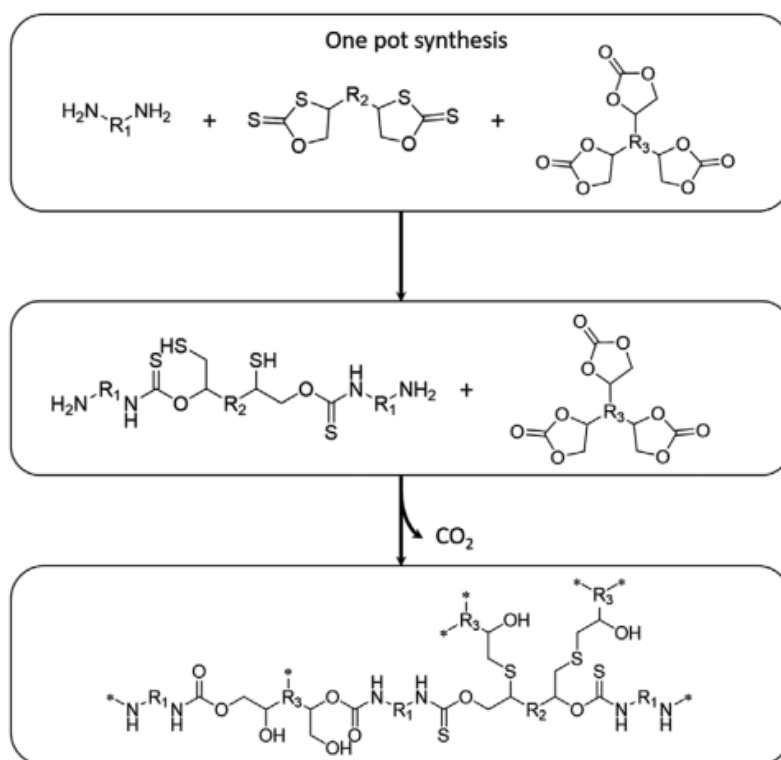


Схема 13. Общая схема синтеза пены ПГТУ

Scheme 13. General scheme for the synthesis of PHTU foam

Для приготовления самовыдуваемых неизоцианатных пенополиуретанов используется пенообразователь (CO₂) и вода на месте во время формирования полимерной сетки. В результате частичного гидролиза одного из сомономеров, циклического карбоната, образуется вспенивающий агент. Процесс прост, универсален, масштабируем, использует недорогие легкодоступные реагенты, может быть завершён за 30 минут и совместим с существ-

For the preparation of self-blown non-isocyanate polyurethane foams, a blowing agent (CO₂) and water are used on site during the formation of the polymer network. As a result of partial hydrolysis of one of the comonomers, a cyclic carbonate, a foaming agent is formed. The process is simple, versatile, scalable, uses inexpensive, readily available reagents, can be completed in 30 minutes,

вующей инфраструктурой для вспенивания полимеров.

Простой универсальный масштабируемый процесс с использованием доступных реагентов, совместимый с существующей инфраструктурой для вспенивания полимеров, был разработан для быстрого приготовления неизоцианатных пенополиуретанов, индуцированных водой [142]. Показано, что композиции из полициклических карбонатов и полиаминов дают жесткие или гибкие пены НИПУ путем частичного гидролиза циклических карбонатов в присутствии катализатора.

Несмотря на опубликованные многообещающие результаты по получению пенопластов НИПУ, разработка экзотермических эндогенных подходов с самопродуванием, способных конкурировать с универсальностью и простотой составов на основе изоцианата, имеет решающее значение. Чтобы стимулировать пенообразование пен НИПУ, необходимы высокие температуры или внешний вспенивающий агент.

Профессором Готлиб Е.М. и соавторами установлено, что использование полиаминоалкилфенолов позволяет получать вспененные неизоцианатные материалы без традиционных пенообразователей [143]. Взаимодействие эпоксидных олигомеров с аминами является экзотермическим. Поэтому при эквимолекулярном соотношении функциональных групп аминофенольный отвердитель способен к полимеризации «на месте» с выделением летучих продуктов, вспенивающих полимер. Совместное использование эпоксидных олигомеров и циклокарбонатов приводит к более равномерному распределению пор вспененного полимера и уменьшению их размера. Снижение количества полиалкиламинофенола по отношению к стехиометрическому на 30% по массе не обеспечивает вспенивание состава. Это связано с тем, что экзотермический эффект недостаточен для выделения летучих веществ.

По-видимому, высокая скорость реакции не позволяет формировать равномерные поры. Установлено, что использование циклокарбонатов, обладающих меньшей активностью в реакциях с аминами, приводит к снижению скорости отверждения. Таким образом, возможно получить вспененные полимеры с более равномерным распределением пор.

Использование пенополиуретанов экологически обоснованно, однако, несмотря на превосходные теплоизоляционные свойства, повышенная пожароопасность вспененных полимеров сдерживает их широкое применение в гражданском и промышленном строительстве. Для решения задачи снижения воспламеняемости, горючести, дымообразующей способности жестких пенополиуретанов ве-

and is compatible with existing polymer foaming infrastructure.

A simple, versatile, scalable process using available reagents, compatible with existing polymer foaming infrastructure, has been developed for the rapid preparation of water-induced non-isocyanate polyurethane foams [142]. Compositions of polycyclic carbonates and polyamines have been shown to produce rigid or flexible NIPU foams by partial hydrolysis of cyclic carbonates in the presence of a catalyst.

Despite the published promising results on NIPU foams, the development of exothermic endogenous self-purging approaches that can compete with the versatility and simplicity of isocyanate-based formulations is critical. High temperatures or an external blowing agent are required to stimulate foaming of NIPU foams.

Professor Gotlib E.M. and co-authors found that the use of polyaminoalkylphenols makes it possible to obtain foamed non-isocyanate materials without traditional foaming agents [143]. The interaction of epoxy oligomers with amines is exothermic. Therefore, with an equimolecular ratio of functional groups, the aminophenol hardener is capable of polymerization "in situ" with the release of volatile products that foam the polymer. The combined use of epoxy oligomers and cyclocarbonates leads to a more uniform distribution of the foamed polymer pores and a decrease in their size. The decrease in the amount of polyalkylaminophenol in relation to the stoichiometric by 30% by weight does not provide foaming of the composition. This is due to the fact that the exothermic effect is not sufficient to release volatile substances.

Apparently, the high reaction rate does not allow the formation of uniform pores. It has been established that the use of cyclocarbonates, which have a lower activity in reactions with amines, leads to a decrease in the curing rate. Thus, it is possible to obtain foamed polymers with a more uniform pore distribution.

The use of polyurethane foams is environmentally sound, however, despite the excellent thermal insulation properties, the increased fire hazard of foamed polymers hinders their widespread use in civil and industrial construction. To solve the problem of reducing the flammability, combustibility, and smoke-generating ability of rigid polyurethane foams, studies are underway on the use of various organophosphorus compounds in compositions

дуются исследования по использованию различных фосфорорганических соединений в составе композиций и влиянии их на образование продуктов пиролиза различных типов пенопластов [144].

Применение пенополиуретанов в качестве сорбента, обладающего антикандидазным действием, испытано в работе [145]. Пенополиуретан изотиуриония был синтезирован из коммерческого пенополиуретана. В качестве модификатора для усиления антимикробной активности применяли кристаллы соли Cu (II), которые были вкраплены на пористой поверхности. Тест на диффузию в лунки агара показал значительное биоцидное действие полученного пенополиуретана. Антикандидазное действие зависело от его дозы: микробное ингибирование увеличивалось с увеличением дозы, рост микробов прекращался при 26 мкг/мл. Микрофотографии с использованием просвечивающего электронного микроскопа (ТЕМ) показали серьезные морфологические изменения в клетках дрожжей, включая нарушение структуры клеточной мембраны и появление крупных вакуолей, а также разделение клеточных мембран и клеточных стенок. Результаты показали многообещающий потенциал пенополиуретана изотиуриония в противогрибковой терапии в качестве эффективного биоматериала.

and their effect on the formation of pyrolysis products of various types of foam plastics [144].

The use of polyurethane foams as a sorbent with an anti-candidiasis effect was tested in work [145]. Isothiuronium polyurethane foam has been synthesized from commercial polyurethane foam. Cu (II) salt crystals, which were interspersed on a porous surface, were used as a modifier to enhance antimicrobial activity. The agar well diffusion test showed a significant biocidal effect of the resulting polyurethane foam. The anti-candidiasis effect was dose-dependent of it, microbial inhibition increased with increasing dose of it, and microbial growth stopped at 26 $\mu\text{g/ml}$. Micrographs by transmission electron microscope (TEM) showed serious morphological changes in yeast cells, including disruption of the cell membrane structure and the appearance of large vacuoles, as well as separation of cell membranes and cell walls. The results show the promising potential of isothiuronium polyurethane in antifungal therapy as an effective biomaterial.

Глава 3. ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ НИПУ

Chapter 3. COATINGS BASED ON NIPU

Полиуретановые покрытия получили широкое распространение в различных областях применения благодаря замечательным свойствам, в особенности, гидролитическая стабильность, высокая эластичность и хорошая химическая стойкость. Однако использование токсичных компонентов представляет серьезную опасность для здоровья и окружающей среды как в производстве, так и в применении. В дополнение к экологическим проблемам, несовершенная технология получения покрытий связана с нанесением и временем отверждения, поскольку для удовлетворения высоких эксплуатационных требований и достижения желаемой окончательной толщины пленки требуется нанесение нескольких слоев. Кроме того, использование растворителя предполагает продолжительное время для полного отверждения до 12 часов для. В неидеальных условиях сроки отверждения значительно увеличиваются до 5–7 дней.

Технология радиационного отверждения была использована для быстрого формирования полимерных сетей на основе НИПУ [146]. Последние инновации в оборудовании для УФ-отверждения открывают возможности для использования подобных систем на месте, что существенно сокращает время отверждения независимо от температуры и влажности.

Уретановые акрилаты обеспечивают исключительный баланс механических и химических свойств покрытий и синтезируются безизоцианатными путями. Например, Фиговский с сотр. [147] использовали композицию, содержащую реакционные олигомеры на основе акрила, которая была вспенена, а затем полимеризована при получении пены со структурой, подходящей для герметизации.

В исследовании [146] описан синтез серии устойчивых УФ-отверждаемых олигомеров безизоцианатного уретана акрилата (НИПУ-АК) с различной структурой и эквивалентными акрилатными массами, которые использовались в качестве основного строительного блока УФ-отверждаемых покрытий для аэрокосмических применений. Результаты показали, что по критически важным эксплуатационным свойствам, таким как низкотемпературная гибкость и устойчивость к конкретным химическим веществам, был достигнут необходимый уровень благодаря выбору соответствующих реакционноспособных разбавителей и условиям УФ-отверждения.

Polyurethane coatings are widely used in various applications due to their excellent properties, especially hydrolytic stability, high elasticity and good chemical resistance. However, the use of toxic components poses a serious health and environmental hazard in both production and use. In addition to environmental concerns, imperfect coating technology is associated with application and curing times, as multiple coats are required to meet high performance requirements and achieve the desired final film thickness. In addition, the use of a solvent suggests a long time for complete curing up to 12 hours for. In non-ideal conditions, the curing time is significantly increased to 5–7 days.

Radiation curing technology has been used to rapidly form polymer networks based on NIPU [146]. Recent innovations in UV curing equipment open up the possibility of using such systems on site, which significantly reduces curing time regardless of temperature and humidity.

Urethane acrylates provide an exceptional balance of mechanical and chemical properties of coatings and are synthesized by isocyanate-free routes. For example, Figovsky et al. [147] used a composition containing acrylic-based reactive oligomers that was foamed and then polymerized to form a foam with a structure suitable for sealing.

The study [146] describes the synthesis of a series of stable UV-curable non-isocyanate acrylate urethane oligomers (NIPU-AC) with various structures and equivalent acrylate masses, which were used as the main building block of UV-curable coatings for aerospace applications. The results showed that critical performance properties, such as low temperature flexibility and resistance to specific chemicals, were achieved through the selection of appropriate reactive thinners and UV curing conditions.

The potential of using environmentally friendly CO₂-based PUs to modify asphalt and improve compatibility between PU and asphalt has been explored [148]. Modified asphalt was obtained by melting, studied by infrared spectroscopy and fluorescence microscopy, and the mechanism of building a cross-linked network

Изучен потенциал использования экологически чистых ПУ на основе CO₂ для модификации асфальта и улучшения совместимости между ПУ и асфальтом [148]. Модифицированный асфальт был получен методом плавления, изучен методами инфракрасной спектроскопии и флуоресцентной микроскопии, исследован механизм построения сшитой сети в асфальте в процессе отверждения. Приведенные в работе данные доказывают, что экологически отверждаемый НИПУ может улучшить характеристики асфальта. Температура термического разложения модифицированного асфальта выше 200 °С, что соответствует температурным требованиям асфальта при использовании. Достижение необходимой степени отверждения происходит на воздухе в естественной среде, с быстрой скоростью отверждения на ранней стадии и с образованием более стабильной химической структуры, что приводит к лучшей стабильности хранения и повышенной вязкости. По мере увеличения времени отверждения твердый сегмент модифицированного асфальта постепенно увеличивается, а низкотемпературные характеристики модифицированных асфальтов несколько снижаются.

Разработка покрытий с использованием полиуретановых дисперсий на водной основе, которые можно отверждать в условиях окружающей среды, привлекает внимание ученых. Авторами проведен синтез подобных самоокисляющихся полиуретановых дисперсий на основе карданола [149]. Промежуточные и конечные продукты изучены с помощью FTIR-спектроскопии для определения конформации реакции синтеза и их структуры. Высокие пленки покрытий с использованием подходящего катализатора-осушителя показали улучшение механических свойств и устойчивости к растворителям. Свойства коррозионной стойкости покрытий на стальной подложке также показали улучшение характеристик для сшитых пленок.

Исследования для производства жесткой полиуретановой теплоизоляционной пены, защитного покрытия и заливочной системы на основе НИПУ показало пригодность разработанных материалов для использования в космосе [150]. Синтез НИПУ проводили реакцией циклокарбонатов с аминами без использования органических растворителей и экологически опасных пенообразователей, разрушающих озоновый слой (CFC). Наилучшие результаты были получены в случае конформного покрытия ГНИПУ и заливочной системы НИПУ, обеспечивающих показатели, сравнимые с эталонными коммерческими полиуретанами. Пена ГНИПУ не соответствовала основным техническим требованиям для применения в качестве внешней теплоизоляции баков жидкого топлива пусковых установок. Однако, качество полученной пены позволяет

in asphalt during curing was studied. The data presented in the paper proves that environmentally curable non-isocyanate polyurethane can improve the performance of asphalt. The thermal decomposition temperature of the modified asphalt is above 200 °C, which meets the temperature requirements of the asphalt in use. Achieving the required degree of curing occurs in air in a natural environment, with a fast curing rate at an early stage and with the formation of a more stable chemical structure, which leads to better storage stability and increased viscosity. As the curing time increases, the hard segment of the modified asphalt gradually increases, and the low temperature performance of the modified asphalts decreases slightly.

The development of coatings using water-based polyurethane dispersions that can be cured under ambient conditions has attracted the attention of scientists. The authors have synthesized similar self-oxidizing polyurethane dispersions based on cardanol [149]. Intermediate and final products were studied using FTIR spectroscopy to determine the conformation of the synthesis reaction and their structure. Dried coating films using a suitable desiccant catalyst showed improved mechanical properties and solvent resistance. The corrosion resistance properties of coatings on steel substrates have also shown improved performance for crosslinked films.

A screening study for the production of a rigid polyurethane thermal insulation foam, a protective coating and a casting system based on non-isocyanate polyurethane showed the suitability of the developed materials for use in space [150]. Synthesis of non-isocyanate polyurethanes was carried out by the reaction of cyclocarbonates with amines without the use of organic solvents and environmentally hazardous foaming agents that deplete the ozone layer (CFC). The best results were obtained with the HNIPU conformal coating and non-isocyanate polyurethane potting system, which provided performance comparable to reference commercial polyurethanes. The HNIPU foam did not meet the basic technical requirements for use as external thermal insulation for liquid fuel tanks of launchers. However, the quality of the resulting foam allows it to be used on an industrial scale.

Functional coatings with ceramic hardness and polymer flexibility and adhesion are highly relevant for various applications. Efficient material reaction on sol-gel chemistry to create

использовать ее в промышленных масштабах.

Функциональные покрытия с керамической твердостью и полимерной гибкостью и с сильной адгезией весьма актуальны для различных применений. Эффективная стратегия получения подобных материалов основана на химии золь-геля для изготовления гибридных органо-неорганических покрытий. Авторы сообщают о неизоцианатном полиуретановом покрытии, полученном в результате реакции отверждения эпоксидно-олигосилоксанового нанокластера-аминна и циклического карбонатно-аминного полиприсоединения [151]. Эпоксидно-олигосилоксановый нанокластер синтезируют реакцией гидролиза и конденсации тетраэтилортосиликата, фенилтриэтоксисилана и (3-глицидилоксипропил)триэтоксисилана.

Полученное покрытие демонстрирует превосходную гибкость и высокую твердость благодаря сочетанию эпоксидно-олигосилоксановых нанокластерных и полимерных сетей. Оно обладает сильной адгезией к различным подложкам, включая алюминиевый сплав, титан, сталь, стекло, керамику, эпоксидную смолу и полиэтилентерефталат, за счет высокой плотности полярных групп в полученном полиуретане. Кроме того, покрытие обладает антиобледенительными, самоочищающимися характеристиками.

В целом, развитию технологий покрытий способствуют постоянная потребность в более высоких характеристиках для продления срока службы, сокращении затрат на техническое обслуживание, повышении эффективности по экономическим и экологическим причинам, ограничения в отношении здоровья и окружающей среды. Одно из наиболее перспективных направлений в данной области – интеллектуальные покрытия. На сегодняшний день они нашли применение в автомобилестроении, строительстве, бытовой электронике и других областях [152]. По оценкам Grandview Research, мировой рынок интеллектуальных покрытий, включая самовосстанавливающиеся, в 2015 году оценивался в 885,5 млн долларов. К 2024 году рынок покрытий достигнет примерно 1 миллиарда долларов.

hybrid organo-inorganic coatings. The authors report a non-isocyanate polyurethane coating obtained as a result of the curing reaction of an epoxy-oligosiloxane amine nanocluster and a cyclic carbonate-amine polyaddition [151]. The epoxy-oligosiloxane nanocluster synthesizes reactions of hydrolysis and condensation of tetraethylorthosilicate, phenyltriethoxysilane, and (3-glycidyoxypropyl) triethoxysilane.

Obtaining a coating with excellent flexibility and high hardness due to the combination of epoxy-oligosiloxane nanocluster and polymer networks. It adheres to the body of substrates including aluminum alloy, titanium, steel, glass, ceramic, epoxy and polyethylene terephthalate due to the large number of polar groups in the resulting polyurethane. Besides the fact that they have anti-icing, self-cleaning skills.

In general, the development of coating technologies is driven by the constant need for higher performance to extend service life, reduce maintenance costs, increase efficiency for economic and environmental reasons, health and environmental constraints. One of the most promising areas in this area is smart coatings. To date, they have found application in the automotive industry, construction, consumer electronics, and other areas [152]. Grandview Research estimates that the global market for smart coatings, including self-healing ones, was valued at \$885.5 million in 2015. By 2024, the coatings market will reach approximately \$1 billion.

Глава 4. ПРОМЫШЛЕННЫЕ РАЗРАБОТКИ ПОЛУЧЕНИЯ НИПУ

Chapter 4. INDUSTRIAL DEVELOPMENTS OF NIPU PRODUCTION

Первое промышленное производство НИПУ было основано фирмой "Nanotech Industries, Inc." (США, Калифорния) [153, 154]. За разработку и освоение промышленного производства неизоцианатных полиуретанов и гибридных материалов на их основе компания в 2015 году получила премию Presidential Green Chemistry Challenge Award. Отмеченная наградой работа была выполнена под руководством автора книги, в то время директора по науке и развитию компании Polymate Ltd, профессора Олега Фиговского. Там же была впервые создана промышленная технология получения покрытий, монолитных полов и вспененных полиуретанов, не содержащих токсичных и канцерогенных изоцианатов на всех стадиях технологического процесса.

В процессе разработки «зелёной технологии» компания Polymate Ltd. разработала несколько новейших технологий, защищённых более 10 патентами США, Европы и Канады. Неизоцианатные полиуретаны получают по реакции олигомерных циклокарбонатов, в том числе на основе растительных масел, и олигомерных первичных аминов. Такие полиуретаны обладают высокой прочностью, ударо- и износостойкостью, а также гидролитической стабильностью. Тематика экологически безопасных промышленных нанотехнологий является основной тематикой исследований Международного нанотехнологического исследовательского центра «Polymate» (Израиль), создавшего более десяти таких технологий, защищённых патентами США.

Сегодня ведутся широкие испытания и разработки НИПУ в США по заказу Министерства обороны США [155]. Целью этого проекта является разработка и оценка инновационных систем покрытий на основе неизоцианатного полиуретана для экологически устойчивых покрытий с защитой от дождевой эрозии, которые соответствуют или превосходят эксплуатационные требования, указанные в SAE AMS-C83231A, а также некоторые необходимые эксплуатационные свойства в соответствии с MIL-PRF-32239. В рамках проекта также будет разработан стратегический план перехода к внедрению этой новой технологии в полевых условиях путем совместной разработки с промышленными партнерами и конечными пользователями объектов Министерства обороны США.

The first industrial production of NIPU was founded by "Nanotech Industries, Inc." (USA, California) [153, 154]. For the development and development of industrial production of non-isocyanate polyurethanes and hybrid materials based on them, the company received the Presidential Green Chemistry Challenge Award in 2015. The award-winning work was carried out under the guidance of the author of the book, at that time director of science and development at Polymate Ltd, Professor Oleg Figovsky. The industrial technology for producing coatings, monolithic floors and foamed polyurethanes that do not contain toxic and carcinogenic isocyanates at all stages of the technological process was also created there for the first time.

In the process of developing "green technology", Polymate Ltd. has developed several cutting-edge technologies protected by more than 10 US, European and Canadian patents. Non-isocyanate polyurethanes are obtained by the reaction of oligomeric cyclocarbonates, including those based on vegetable oils, and oligomeric primary amines. Such polyurethanes have high strength, impact and wear resistance, as well as hydrolytic stability. The topic of environmentally friendly industrial nanotechnologies is the main research topic of the Polymate International Nanotechnology Research Center (Israel), which has created more than ten such technologies protected by US patents.

Today, NIPU is being extensively tested and developed in the United States by order of the Department of Defense USA [155]. The objective of this project is to develop and evaluate innovative non-isocyanate polyurethane coating systems for environmentally sustainable rain erosion resistant coatings that meet or exceed the performance requirements specified in SAE AMS-C83231A, as well as some required performance properties in accordance with MIL-PRF-32239. The project will also develop a strategic transition plan for deploying this new technology in the field through joint development with industry part-

Новый УФ-отверждаемый состав представлен американским разработчиком промышленных покрытий, которым является компания Hybrid Coating Technologies [156]. Это первая коммерческая компания, которая занимается производством полиуретановых покрытий и лакокрасочной продукции из возобновляемых источников под торговой маркой Green Polyurethane™. Разработки по получению пены, не содержащей изоцианатов, все еще находятся в стадии исследований, в то время как гибридные покрытия и акриловые полимеры, модифицированные НИПУ, имеют коммерческий успех.

Как утверждают специалисты компании Hybrid Coating Technologies, УФ-отверждение полиуретановых напольных покрытий происходит на протяжении одного часа, а не семь стандартных дней. Благодаря данной разработке технология компании была упомянута Агентством по охране окружающей среды как альтернатива токсичным полиуретанам. В планы Агентства входит в ближайшее время ввести запрет на использование изоцианатов, которые имеют отрицательное влияние на здоровье людей.

Несмотря на сходство химической структуры НИПУ с обычными полиуретанами, замена их оказалась более сложной задачей. Несмотря на огромное количество академических исследований в данном направлении, объемы рынка альтернативных НИПУ остаются незначительными.

ners and end users of US Department of Defense facilities.

A new UV-curable composition is presented by an American developer of industrial coatings, which is the company Hybrid Coating Technologies [156]. It is the first commercial company to produce polyurethane coatings and paint products from renewable sources under the brand name Green Polyurethane™. Isocyanate-free foam development is still under research, while NIPU-modified hybrid coatings and acrylic polymers are commercially successful.

According to Hybrid Coating Technologies, polyurethane flooring is UV cured in one hour rather than the standard seven days. Thanks to this development, the company's technology was mentioned by the Environmental Protection Agency as an alternative to toxic polyurethanes. The plans of the Agency include in the near future to introduce a ban on the use of isocyanates, which have a negative impact on human health.

Despite the similarity of NIPU's chemical structure to conventional polyurethanes, replacing them has proven to be more of a challenge. Despite a huge amount of academic research in this area, the market for alternative NIPUs remains insignificant.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

CONCLUSION

Полиуретаны сочетают в себе твердость и жесткость металлов и пластмасс с гибкостью резины. Это сделало полиуретан предпочтительным материалом для многих применений от высокопроизводительных спортивных автомобилей до предметов домашнего обихода. Полиуретан также остается основным материалом для покрытий, герметиков, клеев, эластомеров, пеноматериалов, текстиля, автомобилей, морской промышленности и даже в биомедицинской сфере. Изготовление большого количества продуктов на основе полиуретана с различными свойствами связано с широким спектром исходных компонентов.

Получение НИПУ взаимодействием аминов с циклическими карбонатами с образованием уретановой группы пока остается предпочтительным способом изготовления. Однако успехи в синтезе циклических карбонатов путем химического внедрения CO₂ в эпоксидные смолы способствовали новому витку развития исследований в области замены традиционных полиуретанов нетоксичными альтернативами. Тенденции использования растительных прекурсоров для получения полиуретанов позволяют производить «зеленые» продукты. Разработка НИПУ на водной основе для различных применений тоже вызывает все больший интерес, поскольку метод обеспечивает проведение более экологически безопасных процессов и позволяет расширить сферу применения НИПУ. Наряду с этим растет рыночный спрос на производство пластмасс, основанный на устойчивом развитии.

Широкое распространение коммерческих продуктов на основе традиционных полиуретанов с различными свойствами в зависимости от состава, а также 66% производства полиуретана в виде пенопластов на сегодняшний день не может заменить ни один коммерческий продукт на основе НИПУ. Несмотря на многочисленные достоинства НИПУ и проведенные обширные академические исследования, использование НИПУ в промышленных приложениях по сравнению с обычными полиуретанами остается весьма незначительным.

Polyurethanes combine the hardness and rigidity of metals and plastics with the flexibility of rubber. This has made polyurethane the material of choice for many applications from high performance sports cars to household items. Polyurethane also remains a staple in coatings, sealants, adhesives, elastomers, foams, textiles, automotive, the marine industry and even the biomedical industry. The production of a large number of products based on polyurethane with different properties is associated with a wide range of starting components.

Obtaining NIPU by the interaction of amines with cyclic carbonates with the formation of a urethane group remains the preferred method of manufacture. However, advances in the synthesis of cyclic carbonates by chemically incorporating CO₂ into epoxy resins have led to a new round of research in replacing traditional polyurethanes with non-toxic alternatives. Trends in the use of plant precursors for the production of polyurethanes allow the production of "green" products. The development of water-based NIPUs for various applications is also of increasing interest, as the method allows for more environmentally friendly processes and expands the scope of NIPUs. At the same time, the market demand for sustainable plastics production is growing.

The wide distribution of commercial products based on traditional polyurethanes with different properties depending on the composition, as well as 66% of the production of polyurethane in the form of foams, today cannot be replaced by any commercial product based on NIPU. Despite the many benefits of NIPU and extensive academic research, the use of NIPU in industrial applications remains relatively low compared to conventional polyurethanes.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

LIST OF LITERATURE

1. Somarathna H.M.C.C., Raman S.N., Mohotti D., Mutalib A.A., Badri K.H. The use of polyurethane for structural and infrastructural engineering applications: a state-of-the-art review // *Construct. Build. Mater.* – 2018. – V. 190. – P. 995–1014.
2. <https://www.statista.com/statistics/720341/global-polyurethane-market-size-forecast/>.
3. Oertel G. *Polyurethane handbook* // Carl Hanser Verlag, 1985. – 1985. – P. 626.
4. Prisacariu C. *Polyurethane elastomers: from morphology to mechanical aspects.* – Springer Science & Business Media, 2011.
5. Huang G. et al. Polyurethane as a modifier for road asphalt: A literature review // *Construction and Building Materials.* – 2022. – V. 356. – P. 129058.
6. Aguirresarobe R. H. et al. Healable and self-healing polyurethanes using dynamic chemistry // *Progress in Polymer Science.* – 2021. – V. 114. – P. 101362.
7. Rabbani S. et al. Superhydrophobic and icephobic polyurethane coatings: Fundamentals, progress, challenges and opportunities // *Progress in Organic Coatings.* – 2022. – V. 165. – P. 106715.
8. Bakhshandeh E., Jafari R., Momen G. Polyurethane coatings: the relationship between crosslink density and ice-nucleation // *Proceedings – Int. Workshop on Atmospheric Icing of Structures. IWAIS 2022 – Montreal, Canada, June 19–23.*
9. Fang C. et al. Synthesis and characterization of low crystalline waterborne polyurethane for potential application in water-based ink binder // *Progress in Organic Coatings.* – 2014. – V. 77. – №. 1. – P. 61–71.
10. Bayer O.E. Das Di-Isocyanat-Polyadditionsverfahren (Polyurethane) // *Angew. Chem.* – 1947. – V. 59. – P. 257–272.
11. Figovsky O. et al. Environment friendly polyurethanes: nonisocyanate synthesis // *Zhurnal "Alternativnaya energetika i ekologiya" (Rus).* – 2016. – №. 23–24. – P. 52–87.
12. Lockey J.E. et al. Isocyanates and human health: Multistakeholder information needs and research priorities // *J. Occup. Environ. Med.* – 2015. – V. 57. – P. 44–51.
13. Błazek K.; Datta, J. Renewable natural resources as green alternative substrates to obtain bio-based non-isocyanate polyurethanes-review // *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* – 2019. – V. 49. – P. 173–211.
14. Varma D.R., Guest I. The bhopal accident and methyl isocyanate toxicity // *J. Toxicol. Environ. Health.* – 1993. – V. 40. – P. 513–529.
15. Karol M.H., Dean J.H. Respiratory effects of inhaled isocyanates // *Crit. Rev. Toxicol.* – 1986. – V. 16. – P. 349–379.
16. Zabalov M.V., Levina M.A. & Tiger R.P. Polyurethanes without Isocyanates and Isocyanates without Phosgene as a New Field of Green Chemistry: Mechanism, Catalysis, and Control of Reactivity // *Russ. J. Phys. Chem. B 1.* – 2019. – P. 778–788.
17. Liu T. et al. Research on properties of poly (ether carbonate) polyurethane elastomers with mixed soft segments synthesized via melt polycondensation process // *Chemical Papers.* – 2023. – P. 1–8.
18. Hu S. et al. Reprocessable polyhydroxyurethane networks reinforced with reactive polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) and exhibiting excellent elevated temperature creep resistance // *Polymer.* – 2022. – 124971 p.
19. Datta J., Kasprzyk P. Thermoplastic polyurethanes derived from petrochemical or renewable resources: A comprehensive review // *Polymer Engineering.* – 2017. – V. 58(1). – E14–E35.
20. Zhu Y., Romain C., Williams C. K. Sustainable polymers from renewable resources // *Nature.* – 2016. – V. 540. – №. 7633. – P. 354–362.
21. Vikhareva I.N., Zaripov I.I., Kinzyabulatova D.F., Minigazimov N.S., Aminova G.K. Biodegradable polymer materials and modifying additives: state of the art. Part I // *Nanotechnologies in Construction.* – 2020. – V. 12(6). – P. 320–325.
22. Vikhareva I.N., Buylova E.A., Yarmuhametova G.U., Aminova G.K., Mazitova A.K. An overview of the main trends in the creation of biodegradable polymer materials // *Journal of chemistry.* – V. 2021. – Article ID 5099705.

23. Grignard B., Gennen S., Jérôme C., Kleij A.W., Detrembleur C. Advances in the use of CO₂ as a renewable feedstock for the synthesis of polymers // *Chem. Soc. Rev.* – 2019. – V. 48(16). – P. 4466–4514.
24. Durkin A., Tapygin I., Kong Q., Gunam Resul M.F., Rehman A., Fernández A.M., Harvey A.P., Shah N., Guo M. Scale-up and sustainability evaluation of biopolymer production from citrus waste offering carbon capture and utilisation pathway // *ChemistryOpen.* – 2019. – V. 8(6). – P. 668–688.
25. Hauenstein O., Reiter M., Agarwal S., Rieger B., Greiner A. Bio-based polycarbonate from limonene oxide and CO₂ with high molecular weight, excellent thermal resistance, hardness and transparency // *Green Chem.* – 2016. – V. 18. – P. 760–770.
26. Deacy A.C. et al. Sequence control from mixtures: switchable polymerization catalysis and future materials applications // *Journal of the American Chemical Society.* – 2021. – V. 143. – №. 27. – P. 10021–10040.
27. Yadav N. et al. Polymers based on cyclic carbonates as Trait d'Union between polymer chemistry and sustainable CO₂ utilization // *ChemSusChem.* – 2019. – V. 12. – №. 4. – P. 724–754.
28. Bobbink F. D., van Muyden A. P., Dyson P. J. En route to CO₂-containing renewable materials: catalytic synthesis of polycarbonates and non-isocyanate polyhydroxyurethanes derived from cyclic carbonates // *Chemical Communications.* – 2019. – V. 55. – №. 10. – P. 1360–1373.
29. Yusheng Qin, Xianhong Wang. Conversion of CO₂ into Polymers // *Green Chemistry and Chemical Engineering.* – 2019. – P. 323–347.
30. Charles W. Machan. Introduction to the Organometallic Chemistry of Carbon Dioxide, Reference Module in Chemistry // *Molecular Sciences and Chemical Engineering.* – 2022. – P. 474–501.
31. Liu S., Wang X. Polymers from carbon dioxide: polycarbonates, polyurethanes // *Current opinion in Green and sustainable chemistry.* – 2017. – V. 3. – P. 61–66.
32. Muthuraj R., Mekonnen T. Recent progress in carbon dioxide (CO₂) as feedstock for sustainable materials development: Co-polymers and polymer blends // *Polymer.* – 2018. – V. 145. – P. 348–373.
33. Phung Hai T.A. et al. Renewable polyurethanes from sustainable biological precursors // *Biomacromolecules.* – 2021. – V. 22. – №. 5. – P. 1770–1794
34. Chapman A.M., Keyworth C., Kember M.R., Lennox A.J.J., Williams C.K. Adding value to power station captured CO₂: tolerant Zn and Mg homogeneous catalysts for polycarbonate polyol production // *ACS Catal.* – 2015. – V. 5. – P. 1581–1588.
35. Błażek K., Datta J. Renewable natural resources as green alternative substrates to obtain bio-based non-isocyanate polyurethanes-review // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology.* – 2019. – V. 49. – №. 3. – P. 173–211.
36. O'Brien R.D. *Fats and Oils-Formulating and Processing for Applications*, 2nd ed. – CRC Press: Boca Raton, FL, 2004.
37. Kaplan D.L. *Biopolymers from Renewable Sources.* – Springer: New York, 1998.
38. Biswas E. et al. Synthesis and Properties of Bio-Based Composites from Vegetable Oils and Starch // *Coatings.* – 2022. – V. 12. – №. 8. – P. 1119.
39. Radojčić D., Hong J., Petrović Z. S. From Natural Oils to Epoxy Resins: A New Paradigm in Renewable Performance Materials // *Journal of Polymers and the Environment.* – 2022. – V. 30 (2). – P. 765–775.
40. Omonov T. S., Curtis J. M. Plant oil-based epoxy intermediates for polymers // *Bio-based plant oil polymers and composites.* – 2016. – P. 99–125.
41. Clark A.J.; Ross A.H.; Bon S.A.F. Synthesis and properties of polyesters from waste grapeseed oil: Comparison with soybean and rapeseed oils // *J. Polym. Environ.* – 2017. – V. 25 (1). – P. 1–10.
42. Dworakowska S., Cornille A., Bogdał D., Boutevin B., Caillol S. Formulation of bio-based epoxy foams from epoxidized cardanol and vegetable oil amine // *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* – 2015. – V. 117 (11). – P. 1893–1902.
43. Crivello J.V., Narayan R. Epoxidized triglycerides as renewable monomers in photoinitiated cationic polymerization // *Chemistry of materials.* – 1992. – V. 4 (3). – P. 692–699.
44. Baştürk E., İnan T., Güngör A. Flame retardant UV-curable acrylated epoxidized soybean oil based organic-inorganic hybrid coating // *Prog. Org. Coat.* – 2013. – V. 76 (6). – P. 985–992.
45. Şeker H., Çakmakçı E. Fully bio-based thiol-ene photocured thermosets from isosorbide and tung oil // *J. Polym. Sci.* – 2020. – V. 58 (8). – P. 1105–1114.
46. Ronda J.C., Lligadas G., Galià M., Cádiz V. Vegetable oils as platform chemicals for polymer synthesis // *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* – 2011. – V. 113 (1). – P. 46–58.

47. Yuan L., Zhang Y., Wang Z., Han Y., Tang C. Plant oil and lignin-derived elastomers via thermal azide-alkyne cycloaddition click chemistry // *ACS Sustainable Chem. Eng.* – 2019. – V. 7 (2). – P. 2593–2601.
48. Tian Q., Larock R.C. Model studies and the ADMET polymerization of soybean oil // *J. Am. Oil Chem. Soc.* – 2002. – V. 79 (5). – P. 479–488.
49. Karami Z., Kabiri K., Zohuriaan-Mehr M.J. Non-isocyanate polyurethane thermoset based on a bio-resourced star-shaped epoxy macromonomer in comparison with a cyclocarbonate fossil-based epoxy resin: A preliminary study on thermo-mechanical and antibacterial properties // *Journal of CO₂ Utilization.* – 2019. – V. 34. – P. 558–567.
50. Martínez J. et al. Efficient synthesis of cyclic carbonates from unsaturated acids and carbon dioxide and their application in the synthesis of biobased polyurethanes // *ChemPlusChem.* – 2021. – V. 86. – №. 3. – P. 460–468.
51. Meléndez D.O. et al. Amidinate aluminium complexes as catalysts for carbon dioxide fixation into cyclic carbonates // *ChemCatChem.* – 2018. – V. 10. – №. 10. – P. 2271–2277.
52. Wu X., North M. A bimetallic aluminium (salphen) complex for the synthesis of cyclic carbonates from epoxides and carbon dioxide // *ChemSusChem.* – 2017. – V. 10. – №. 1. – P. 74–78.
53. Kozak C. M., Ambrose K., Anderson T. S. Copolymerization of carbon dioxide and epoxides by metal coordination complexes // *Coordination Chemistry Reviews.* – 2018. – V. 376. – P. 565–587.
54. Büttner H., Longwitz L., Steinbauer J., Wulf C., Werner T. Recent Developments in the Synthesis of Cyclic Carbonates from Epoxides and CO₂. / In: Wu, X.F., Beller, M. (eds) *Chemical Transformations of Carbon Dioxide. Topics in Current Chemistry Collections.* – Springer, Cham., 2017.
55. A. Gomez-Lopez, et al. Poly (hydroxyurethane) adhesives and coatings: state-of-the-art and future directions // *ACS Sustain. Chem. Eng.* – 2021. – V. 9. – P. 9541–9562.
56. González Martínez D.A., Viguera Santiago E., Hernández López S. Yield and Selectivity Improvement in the Synthesis of Carbonated Linseed Oil by Catalytic Conversion of Carbon Dioxide // *Polymers.* – 2021. – V. 13. – №. 6. – P. 852.
57. Guo L., Lamb K.J., North M. Recent developments in organo catalysed transformations of epoxides and carbon dioxide into cyclic carbonates // *Green Chem.* – 2021. – V. 23. – P. 77–118.
58. Cramail H. et al. Unveiling the reactivity of epoxides in carbonated epoxidized soybean oil and application to the stepwise synthesis of hybrid poly (hydroxyurethane) thermosets // *Polymer Chemistry.* – 2023.
59. Narine S.S., Pillai P.K.S., Li S., Bouzidi L. Metathesized palm oil & novel polyol derivatives: structure, chemical composition and physical properties // *Ind. Crops. Prod.* – 2016. – V. 84. – P. 205–223.
60. Narine S.S., Pillai P.K.S., Li S., Bouzidi L. Metathesized palm oil polyol for the preparation of improved bio-based rigid and flexible polyurethane foams // *Ind. Crops. Prod.* – 2016. – V. 83. – P. 568–576.
61. Schäffner B., Schäffner F., Verevkin S. P., Börner A. Organic Carbonates as Solvents in Synthesis and Catalysis // *Chem. Rev.* – 2010. – V. 110. – P. 4554–4581.
62. Xu K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries // *Chem. Rev.* – 2004. – V. 104. – P. 4303–4418.
63. Grignard B., Gennen S., Jérôme C., Kleij A.W., Detrembleur C. Advances in the use of CO₂ as a renewable feedstock for the synthesis of polymers // *Chem. Soc. Rev.* – 2019. – V. 48. – P. 4466–4514.
64. Yadav N., Seidi F., Crespy D., D'Elia V. Polymers Based on Cyclic Carbonates as Trait d'Union Between Polymer Chemistry and Sustainable CO₂ Utilization // *ChemSusChem.* – 2019. – V. 12. – P. 724–754.
65. Bobbink F.D., van Muyden A.P., Dyson P.J. En route to CO₂-containing renewable materials: catalytic synthesis of polycarbonates and non-isocyanate polyhydroxyurethanes derived from cyclic carbonates // *Chem. Commun.* – 2019. – V. 55. – P. 1360–1373.
66. Chaugule A.A., Tamboli A.H., Kim H. Ionic liquid as a catalyst for utilization of carbon dioxide to production of linear and cyclic carbonate // *Fuel.* – 2017. – V. 200. – P. 316–332.
67. Bobbink F.D., Dyson P.J. Synthesis of carbonates and related compounds incorporating CO₂ using ionic liquid-type catalysts: State-of-the-art and beyond // *J. Catal.* – 2016. – V. 343. – P. 52–61.
68. Liang J., Huang Y.-B., Cao R. Metal-organic frameworks and porous organic polymers for sustainable fixation of carbon dioxide into cyclic carbonates // *Coord. Chem. Rev.* – 2019. – V. 378. – P. 32–65.

69. Fiorani G., Guo W., Kleij A.W. Sustainable conversion of carbon dioxide: the advent of organocatalysis // *Green Chem.* – 2015. – 17. – P. 1375–1389.
70. Büttner H., Longwitz L., Steinbauer J., Wulf C., Werner T. Recent Developments in the Synthesis of Cyclic Carbonates from Epoxides and CO₂ // *Top. Curr. Chem.* – 2017. – V. 375. – 50 p.
71. Kamphuis A.J., Picchioni F., Pescarmona P.P. CO₂-fixation into cyclic and polymeric carbonates: principles and applications // *Green Chem.* – 2019. – V. 21. – P. 406–448.
72. Pescarmona P.P., Taherimehr M. Challenges in the catalytic synthesis of cyclic and polymeric carbonates from epoxides and CO₂ // *Catal. Sci. Technol.* – 2012. – V. 2. – P. 2169–2187.
73. Lan D.-H., Fan N., Wang Y., Gao X., Zhang P., Chen L., Au C.-T., Yin S.-F. Recent advances in metal-free catalysts for the synthesis of cyclic carbonates from CO₂ and epoxides // *Chin. J. Catal.* – 2016. – V. 37. – P. 826–845.
74. Kothandaraman J., Zhang J., Glezakou V.-A., Mock M.T., Heldebrant D.J. Chemical transformations of captured CO₂ into cyclic and polymeric carbonates // *J. CO₂ Util.* – 2019. – V. 32. – P. 196–201.
75. Błazek K., Datta J. Renewable natural resources as green alternative substrates to obtain bio-based non-isocyanate polyurethanes-review // *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* – 2019. – V. 49. – P. 173–211.
76. Fleischer M., Blattmann H., Mulhaupt R. Glycerol-, pentaerythritol- and trimethylolpropane-based polyurethanes and their cellulose carbonate composites prepared via the non-isocyanate route with catalytic carbon dioxide fixation // *Green Chem.* – 2013. – V. 15. – P. 934–942.
77. Helou M., Carpentier J.-F., Guillaume S.M. Poly (carbonateurethane): an isocyanate-free procedure from α,ω -di(cyclic carbonate) telechelic poly(trimethylene carbonate)s // *Green Chem.* – 2011. – V. 13. – P. 266–271.
78. Schimpf V., Max J.B., Stolz B., Heck B., Mülhaupt R. Semicrystalline Non-Isocyanate Polyhydroxyurethanes as Thermoplastics and Thermoplastic Elastomers and Their Use in 3D Printing by Fused Filament Fabrication // *Macromolecules.* – 2019. – V. 52. – P. 320–331.
79. Asemani H., Zareanshahraki F., Mannari V. Design of hybrid nonisocyanate polyurethane coatings for advanced ambient temperature curing applications // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2019. – 136. – No. 47266.
80. Nohra B., Candy L., Blanco J.-F., Guerin C., Raoul Y., Mouloungu Z. From Petrochemical Polyurethanes to Biobased Polyhydroxyurethanes // *Macromolecules.* – 2013. – 46. – P. 3771–3792.
81. Maisonneuve L., Lamarzelle O., Rix E., Grau E., Cramail H. Isocyanate-Free Routes to Polyurethanes and Poly(hydroxy Urethane)s // *Chem. Rev.* – 2015. – V. 115. – P. 12407–12439.
82. Rokicki G., Parzuchowski P.G., Mazurek M. Non-isocyanate polyurethanes: synthesis, properties, and applications // *Polym. Adv. Technol.* – 2015. – V. 26. – P. 707–761.
83. Cornille A., Auvergne R., Figovsky O., Boutevin B., Caillol S. A perspective approach to sustainable routes for non-isocyanate polyurethanes // *Eur. Polym. J.* – 2017. – V. 87. – P. 535–552.
84. Guan J., Song Y., Lin Y., Yin X., Zuo M., Zhao Y., Tao X., Zheng Q. Progress in Study of Non-Isocyanate Polyurethane // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2011. – V. 50. – P. 6517–6527.
85. Jian Hong, Qiang Luo, Xianmei Wan, Zoran S. Petrovic, Bipin K. Shah. Biopolymers from Vegetable Oils via Catalyst- and Solvent-Free “Click” Chemistry: Effects of Cross-Linking Density // *Biomacromolecules.* – 2012. – V. 13. – P. 261–266.
86. Hong J., Luo Q., Shah B.K. Catalyst-and solvent-free “Click” chemistry: a facile approach to obtain cross-linked biopolymers from soybean oil // *Biomacromolecules.* – 2010. – V. 11. – №. 11. – P. 2960–2965.
87. Della Monica F., Kleij A.W. From terpenes to sustainable and functional polymers // *Polymer Chemistry.* – 2020. – V. 11. – №. 32. – P. 5109–5127.
88. Włoch M., Błazek K. Isocyanate-Free Polyurethanes // *Polyurethane Chemistry: Renewable Polyols and Isocyanates.* – American Chemical Society. – 2021. – P. 107–166.
89. Thébault M., Pizzi A., Dumarçay S., Gerardin P. et al. Polyurethanes from hydrolysable tannins obtained without using isocyanates. – *Ind. Crops Prod.* – 2014. – V. 59. – P. 329–336.
90. Lee A., Deng Y. Green polyurethane from lignin and soybean oil through nonisocyanate reactions. – *Eur. Polym. J.* – 2015. – V. 63. – P. 67–73.
91. Fache M., Darroman E., Besse V. et al. Vanillin, a promising biobased building-block for monomer synthesis // *Green Chem.* – 2014. – V. 16. – P. 1987–1998.

92. Fleischer M., Blattmann H., Mülhaupt R. Glycerol-, pentaerythritol- and trimethylolpropane-based polyurethanes and their cellulose carbonate composites prepared via the non-isocyanate route with catalytic carbon dioxide fixation // *Green Chem.* – 2013. – V. 15. – P. 934–942.
93. Zhu Y., Romain C., Williams C. Sustainable polymers from renewable resources // *Nature.* – 2016. – V. 540. – P. 354–362.
94. Ghasemlou M., Daver F., Ivanova E.P., Adhikari B. Bio-based routes to synthesize cyclic carbonates and polyamines precursors of non-isocyanate polyurethanes: a review // *Eur. Polymer. J.* – 2019. – V. 118. – P. 668–684.
95. Bragato N., Fiorani G. Cyclic organic carbonates from furanics: opportunities and challenges // *Curr Opin Green Sustain Chem.* – 2021. – P. 100479.
96. Fiorani G., Stuck M., Martín C., Martínez Belmonte M., Martín E., Escudero-Adán E.C., Kleij A.W. Catalytic coupling of carbon dioxide with terpene scaffolds: access to challenging bio-based organic carbonates // *ChemSusChem.* – 2016. – V. 9. – P. 1304–1311.
97. Eze V.C., Rehman A., Patel M., Ahmad S., Harvey A.P. Synthesis of cyclic α -pinane carbonate – a potential monomer for bio-based polymers // *RSC Adv.* – 2017. – V. 12(27). – P. 17454–17465.
98. Gandini A., Lacerda T.M. From monomers to polymers from renewable resources: recent advances // *Prog. Polym. Sci.* – 2015. – V. 48. – P. 1–39.
99. Rehman A. et al. A Stereoselective Route to R-(+)-Limonene-Based Non-isocyanate Poly(hydroxyurethanes) // *Journal of Polymers and the Environment.* – 2022. – V. 30. – №. 10. – P. 4452–4462.
100. Rehman A. et al. Highly selective, sustainable synthesis of limonene cyclic carbonate from bio-based limonene oxide and CO₂: A kinetic study // *Journal of CO₂ Utilization.* – 2019. – V. 29. – P. 126–133.
101. Martínez J., Fernández-Baeza J., Sánchez-Barba L.F., Castro-Osma J.A., Lara-Sánchez A, Otero A. An efficient and versatile lanthanum heteroscorpionate catalyst for carbon dioxide fixation into cyclic carbonates // *ChemSusChem.* – 2017. – V. 10(14). – P. 2886–2890.
102. Bähr M., Bitto A., Mülhaupt R. Cyclic limonene dicarbonate as a new monomer for non-isocyanate oligo- and polyurethanes (NIPU) based upon terpenes // *Green Chem.* – 2012. – V. 14(5). – P. 1447–1454.
103. Rehman A., Saleem F., Javed F., Ikhlaq A., Ahmad S.W., Harvey A. Recent advances in the synthesis of cyclic carbonates via CO₂ cycloaddition to epoxides // *J Environ Chem Eng.* – 2021. – P. 105113.
104. Schimpf V.R., Weis B., Parison P., Mülhaupt K. High purity limonene dicarbonate as versatile building block for sustainable non-isocyanate polyhydroxyurethane thermosets and thermoplastics // *Macromolecules.* – 2017. – V. 50 (3). – P. 944–955.
105. Bähr M.B., Mülhaupt A. Cyclic limonene dicarbonate as a new monomer for non-isocyanate oligo- and polyurethanes (NIPU) based upon terpenes // *Green Chem.* – 2012. – P. 1447.
106. Gomollón-Bel F. Ten Chemical Innovations That Will Change Our World: IUPAC identifies emerging technologies in Chemistry with potential to make our planet more sustainable // *Chemistry International.* – 2019. – V. 41.2. – P. 12–17.
107. Report Linker, Global Isosorbide Industry, 2021, https://www.reportlinker.com/p05957183/Global-Isosorbide-Industry.html?utm_source=GNW.
108. M. C. Corporation, 2016. Mitsubishi Chemical Corporation. News Release: A first in Europe: Mitsubishi Chemical's DURABIO Bio-based Engineering Plastic Adopted for Outer Mask for Speedometer-Tachometer Combo of Renault's New Clio, 2016, <https://www.mchemical.co.jp/en/news/kagaku/pdf/00437/00499.pdf>, accessed on 07th July 2021.
109. Teijin Company. News Release: Teijin Develops Formable Gasoline-Resistant Bioplastic Film for Vehicle Door Handles Integrated with Smart-Entry Systems, 2018, https://www.teijin.com/products/resin/planext/pdf/planext_related_01.pdf, accessed on 07th July 2021.
110. Ouyang Q., Liu J., Li C., Zheng L., Xiao Y., Wu S., Zhang B. A facile method to synthesize bio-based and biodegradable copolymers from furandicarboxylic acid and isosorbide with high molecular weights and excellent thermal and mechanical properties // *Polym. Chem.* – 2019. – V. 10. – P. 5594–5601.
111. Gómez-de-Miranda-Jiménez-de-Aberasturi O. et al. The future of isosorbide as a fundamental constituent for polycarbonates and polyurethanes // *Green Chemistry Letters and Reviews.* – 2021. – V. 14. – №. 3. – P. 534–544.

112. Jiang T. et al. Synthesis and characterization of polyurethane rigid foams from polyether polyols with isosorbide as the bio-based starting agent // *Journal of Polymer Research*. – 2018. – V. 25. – №. 6. – P. 1–11.
113. Kim H.N. et al. Preparation and characterization of isosorbide-based self-healable polyurethane elastomers with thermally reversible bonds // *Molecules*. – 2019. – V. 24. – №. 6. – P. 1061.
114. Qian W., Ma X., Liu L., Deng L., Su Q., Bai R., Zhang Z., Gou H., Dong L., Cheng W., Xu F. Efficient Synthesis of Bio-Derived Polycarbonates from Dimethyl Carbonate and Isosorbide: Regulating: Exo-OH and Endo-OH Reactivity by Ionic Liquids // *Green Chem.* – 2020. – V. 22. – P. 5357.
115. Aricò F., Tundo P. Isosorbide and Dimethyl Carbonate: A Green Match // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2016. – V. 12. – P. 2256.
116. Zhang Ming et al. Balancing the transesterification reactivity of isosorbide with diphenyl carbonate: preferential activation of exo-OH // *Polymer Chemistry*. – 2020. – V. 11.34. – P. 5512–5525.
117. Gonçalves Filipa A.M.M. et al. Advances in the development of biobased epoxy resins: Insight into more sustainable materials and future applications // *International Materials Reviews*. – 2022. – 67.2. – P. 119–149.
118. Besse V., Auvergne R., Carlotti S., Boutevin G., Otazaghine B., Caillol S., Pascault J.P., Boutevin B. Synthesis of Isosorbide Based Polyurethanes: An Isocyanate Free Method. // *React. Funct. Polym.* – 2013. – V. 73. – P. 588.
119. Caillol Sylvain. Cardanol: A promising building block for biobased polymers and additives // *Current opinion in green and sustainable chemistry*. – 2018. – V. 14. – P. 26–32.
120. Matt Livia et al. Synthesis and anionic polymerization of isosorbide mono-epoxides for linear biobased polyethers // *Polymer Chemistry*. – 2021. – V. 12.41. – P. 5937–5941.
121. Saražin Jaša et al. Organosolv lignin for non-isocyanate based polyurethanes (NIPU) as wood adhesive // *Journal of renewable materials*. – 2021. – V. 9.5. – P. 881–907.
122. García J. Lima, Pans G., Phanopoulos C. Use of lignin in polyurethane-based structural wood adhesives // *J. Adhesion*. – 2018. – P. 1–15.
123. Chen Q., Gao K., Peng C., Xie H., Zhao Z.K., Bao M. Preparation of lignin/glycerolbased bis (cyclic carbonate) for the synthesis of polyurethanes // *Green Chem.* – 2015. – V. 17. – P. 4546–4551.
124. Mhatre S.V. et al. Lignin-derivable alternatives to petroleum-derived non-isocyanate polyurethane thermosets with enhanced toughness // *Materials Advances*. – 2023. – V. 4. – №. 1. – P. 110–121.
125. Fache M., Darroman E., Besse V., Auvergne R., Caillol S., Boutevin B. Vanillin, a promising biobased building-block for monomer synthesis. – *Green Chem.* – 2014. – V. 16. – P. 1987–1998.
126. Esmaili N., Zohuriaan-Mehr M., Salimi A., Vafayan M., Meyer W. Tannic acid derived non-isocyanate polyurethane networks: Synthesis, curing kinetics, antioxidizing activity and cell viability, – *Thermochim. Acta*. – 2018. – V. 664. – P. 64–72.
127. Ménard R.L., Caillol S., Allais F.J. Chemo-enzymatic synthesis and characterization of renewable thermoplastic and thermoset isocyanate-free poly (hydroxy) urethanes from ferulic acid derivatives. – *ACS Sustain. Chem. Eng.* – 2016. – V. 5. – P. 1446–1456.
128. Zhang C., Garrison T.F., Madbouly S.A., Kessler M.R. Recent advances in vegetable oil-based polymers and their composites. – *Prog. Polym. Sci.* – 2017. – V. 71.
129. Gosecka M., Basinska T. Hydrophilic polymers grafted surfaces: Preparation, characterization, and biomedical applications. Achievements and challenges // *Polymers for Advanced Technologies*. – 2012. – V. 26(7). – P. 696–706.
130. Tai N.L. et al. Starch-based isocyanate-and non-isocyanate polyurethane hybrids: A review on synthesis, performance and biodegradation // *Carbohydrate Polymers*. – 2021. – V. 265. – P. 118029.
131. Ghasemlou M., Daver F., Ivanova E. P., Adhikari B. Synthesis of green hybrid materials using starch and non-isocyanate polyurethanes // *Carbohydrate Polymers*. – 2020. – V. 229. – Article 115535.
132. Ghasemlou M., Daver F., Ivanova E.P., Brkljaca R., Adhikari B. Assessment of interfacial interactions between starch and non-isocyanate polyurethanes in their hybrids // *Carbohydrate Polymers*. – 2020. – V. 246. – Article 116656.
133. Ghasemlou M., Daver F., Ivanova E P., Murdoch B.J., Adhikari B. Use of synergistic interactions to fabricate transparent and mechanically robust nanohybrids based on starch, non-isocyanate polyurethanes, and cellulose nanocrystals // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2020. – V. 12(42). – P. 47865–47878.
134. Marks M.J. et al. Cyclic carbonate monomers and polymers prepared therefrom: pat. US 2014/0191156A1 USA. United States, 2014.

135. Figovsky O. et al. Method for forming asprayable nonisocyanate polymer foam composition: pat. US 2015/0024138A1 USA. Israel, 2015.
136. Cornille A. et al. A new way of creating cellular polyurethane materials: NIPU foams // *Eur. Polym. J.* – 2015. – Vol. 66. – P. 129–138.
137. Grignard B. et al. CO₂-blown microcellular non-isocyanate polyurethane (NIPU) foams: from bio- and CO₂-sourced monomers to potentially thermal insulating materials // *Green Chem. The Royal Society of Chemistry.* – 2016. – V. 18, № 7. – P. 2206–2215.
138. Blattmann H., Lauth M., Mülhaupt R. Flexible and Bio-Based Nonisocyanate Polyurethane (NIPU) Foams // *Macromol. Mater. Eng.* – 2016. – V. 301, № 8. – P. 944–952.
139. Xi X. et al. Preparation and Evaluation of Glucose Based Non-Isocyanate Polyurethane Self-Blowing Rigid Foams // *Polymers.* – 2019. – V. 11. – P. 11.
140. Sternberg J., Pilla S. Materials for the biorefinery: high bio-content shape memory Kraft lignin-derived non-isocyanate polyurethane foams using a non-toxic protocol // *Green Chem. The Royal Society of Chemistry.* – 2020. – V. 22, № 20. – P. 6922–6935.
141. Coste G., Negrell C., Caillol S. Cascade (Dithio) carbonate Ring Opening Reactions for Self-Blowing Polyhydroxythiourethane Foams // *Macromol. Rapid Commun.* – 2022. – V. 43, № 13. – P. 2100833.
142. Bourguignon M., Grignard B., Detrembleur C. Water-Induced Self-Blown Non-Isocyanate Polyurethane Foams // *Angewandte Chemie International Edition.* – 2022. – P. e202213422.
143. Professor Oleg Lvovich Figovsky: An outstanding inventor. *Nanotechnologies in Construction.* – 2015. – V. 1. – P. 55–62.
144. Ushkov V., Figovsky O., Smirnov V. Phosphorus-containing flame retardants for fire-safe foamed polymers // *Engineering Bulletin of the Don.* – 2022. – № 4 (88). – P. 462–474.
145. El-Zahed M. M. et al. Anticandidal action of polyurethane foam: a new modifier with functionalized isothiuronium group // *Iranian Polymer Journal.* – 2022. – P. 1–9.
146. Zareanshahraki F. et al. Synthesis of non-isocyanate polyurethanes and their application in radiation-curable aerospace coatings // *Progress in Organic Coatings.* – 2020. – V. 138. – P. 105394.
147. Figovsky O. et al. Foamable photo-polymerized composition: pat. 6960619 USA. – 2005.
148. Gong X. et al. Synthesis of environmental-curable CO₂-based polyurethane and its enhancement on properties of asphalt binder // *Journal of Cleaner Production.* – 2023. – V. 384. – P. 135576.
149. Patel C.J., Mannari V. Air-drying bio-based polyurethane dispersion from cardanol: Synthesis and characterization of coatings // *Progress in Organic Coatings.* – 2014. – V. 77. – № 5. – P. 997–1006.
150. Vlcek T., Cabulis U., Holynska M. Eco-friendlier and non-isocyanate-based polyurethane materials for space applications // *CEAS Space Journal.* – 2023. – V. 15. – № 1. – P. 253–264.
151. Zhang P. et al. Non-isocyanate Polyurethane Coating with High Hardness, Superior Flexibility, and Strong Substrate Adhesion // *ACS Applied Materials & Interfaces.* – 2023. – V. 15(4). – P. 5998–6004.
152. Smart Coatings: Reaching the Big Time with Many More Opportunities. *CoatingsTech.* 2017. Vol. 14, No. 7 July. <https://www.paint.org/coatingstech-magazine/articles/smart-coatings-reaching-big-time-many-opportunities/>
153. Polymate Ltd.-inrc & nanotech industries, Inc – winners of 2015 US. EPA Presidential green chemistry award // *Scientific Israel – technological advantages.* – 2017. – V. 19 (1). – P. 4–11.
154. Gotlib E., Cherezova E., Miloslavsky D., Medvedeva K., Sadykova D. Epoxyurethane foams // *Scientific Israel – Technological Advantages.* – 2017. – V. 19. № 1. – P. 42–54.
155. Non-Isocyanate Polyurethane Platform for Sustainable and Advanced Rain Erosion Resistant Coatings. <https://www.serdp-estcp.org/projects/details/61bc7f5b-2a7a-45f6-81b0-6b28f3b26eae/wp-2602-project-overview>
156. Hybrid Coating Technologies, Retrieved on June 13, 2019 from <https://hybridcoatingtech.com/company.html>

Научное издание

Фиговский Олег Львович,
Большаков Олег Игоревич,
Вихарева Ирина Николаевна

НЕИЗОЦИАНАТНЫЕ ПОЛИУРЕТАНЫ:
ЭКОЛОГИЧНЫЕ РЕШЕНИЯ

Монография

Техн. редактор *А.В. Миних*
Дизайн обложки *А.С. Пановой*

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 21.03.2023. Формат 60×84 1/8. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 5,58. Тираж 500 экз. Заказ 53/126.

Отпечатано с оригинал-макета заказчика в типографии Издательского центра ЮУрГУ.
454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76.