

**ЭПОКСИДИРОВАННЫЕ МАСЛА КАУЧУКОВОГО ДЕРЕВА И СОИ
КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ МОДИФИКАТОРЫ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ****Е.М. Готлиб, Т.Л.А. Нгуен, Д.Г. Милославский, Р.А. Ахмедьянова**

Елена Михайловна Готлиб, Тхи Лан Ань Нгуен*, Дмитрий Геннадьевич Милославский, Раиса Ахтямовна Ахмедьянова

Кафедра технологии синтетического каучука, Институт полимера, Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. Карла Маркса, 72, Казань, Республика Татарстан, Российская Федерация, 420015

E-mail: egotlib@yandex.ru, nguyen.lan.anh@mail.ru*, basdimg@mail.ru, achra@kstu.ru

*Поиск рациональных областей промышленного использования масла каучукового дерева для стран Юго-Восточной Азии, Южной Америки и Африки, где произрастает на огромных площадях *Hevea brasiliensis*, представляет большой практический и научный интерес как с экологической, так и с экономической и технической точек зрения. В связи с этим актуальными являются исследования по получению и применению эпоксицированного масла каучукового дерева, поскольку за счет наличия двойных связей это растительное масло относительно легко функционализируется. Эпоксицирование масла каучукового дерева осуществляется нами пероксидом водорода в условиях межфазного катализа в присутствии вольфрамсодержащих катализаторов. Эпоксицированные растительные масла представляют большой интерес в качестве реакционно-способных модификаторов эпоксицидиановых полимеров. Для сравнения с эпоксицированным маслом каучукового дерева исследовалось промышленное эпоксицированное соевое масло. Модификация как эпоксицированного масла каучукового дерева, так и эпоксицированного соевого масла, эпоксицидных композиций, отвержденных аминами разного химического строения, обуславливает существенный рост их твердости, износостойкости и улучшение антифрикционных показателей. При этом содержание гель-фракции уменьшается, то есть снижается плотность пространственной сетки эпоксицидных покрытий, формируемой в присутствии эпоксицированных масел каучукового дерева и соевых масел, которые частично в нее встраиваются, а частично выполняют функции пластифицирующих добавок. Аналогичный эффект обнаружен при модификации эпоксицидных полимеров эпоксицированным пальмовым маслом. Уменьшение плотности сшивки при модификации эпоксицированными растительными маслами обуславливает увеличение подвижности элементов структуры трехмерной сетки, благодаря наличию в модификаторах гибких фрагментов. При этом значительно облегчается протекание релаксационных процессов в композиции, что способствует снижению внутренних напряжений и повышению эксплуатационных характеристик. Причем, эпоксицированное соевое масло в большей степени снижает износ и коэффициент трения эпоксицидных покрытий, по сравнению с эпоксицированным маслом каучукового дерева.*

Ключевые слова: эпоксицированное масло каучукового дерева, эпоксицированное соевое масло, эпоксицидная композиция, модификация, аминные отвердители

EPOXIDATED RUBBER SEED OIL AND SOY AS EFFECTIVE MODIFIERS OF EPOXY POLYMERS**E.M. Gotlib, Nguyen Thi Lan Anh, D.G. Miloslavskiy, R.A. Akhmedyanova**

Elena M. Gotlib, Nguyen Thi Lan Anh*, Dmitry G. Miloslavskiy, Raisa A. Akhmedyanova

Department of Synthetic Rubber Technology, Institute of Polymer, Kazan National Research Technological University, Karl Marx st., 72, Kazan, Republic of Tatarstan, 420015, Russia

E-mail: egotlib@yandex.ru, nguyen.lan.anh@mail.ru*, basdimg@mail.ru, achra@kstu.ru

*The search for rational areas of industrial use of rubber seed oil for the countries of South-east Asia, South America and Africa, where *Hevea brasiliensis* grows in vast areas, is of great practical and scientific interest, both from ecological, economic and technical points of view. In this regard, the studies of the preparation and the use of epoxidized rubber seed oil are important.*

Due to the presence of double bonds, this vegetable oil is relatively easily functionalized. The epoxidation of rubber seed oil was carried out by us with hydrogen peroxide under the conditions of interphase catalysis in the presence of tungsten-containing catalysts. Epoxidized vegetable oils are of great interest as reactive modifiers for epoxy-diane polymers. For comparison with ERSO, industrial epoxidized soybean oil was investigated. Modification by both epoxidized rubber seed oil and epoxidized soybean oil of epoxy compositions cured with amines of different chemical structure, causes a significant increase in their hardness, wear resistance and improved antifriction indicators. The content of the gel fraction is reduced, that is, the density of the cross-linked structure of epoxy coatings formed in the presence of epoxidized rubber seed oil and soybean oil, which are partially included in the structure, and partially perform the functions of plasticizing agents, decreases. A similar effect was found when epoxy polymers modifying with epoxidized palm trees oil. The decrease cross-linked density of epoxy polymers modified with epoxidized vegetable oils causes an increase in the mobility of the elements of the structure, due to the presence of flexible fragments in the modifiers. This greatly make easier the relaxation processes in the composition, which helps to reduce internal stresses and improve properties. Moreover, epoxidized soybean oil to a greater extent reduces wear and friction coefficient of epoxy coatings, compared with epoxidized rubber seed oil.

Key words: epoxidized rubber seed oil, epoxidized soybean oil, epoxy composition, modification, amine cured agents

Для цитирования:

Готлиб Е.М., Нгуен Т.Л.А., Милославский Д.Г., Ахмедьянова Р.А. Эпоксидированные масла каучукового дерева и сои как эффективные модификаторы эпоксидных полимеров. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 9. С. 79–85

For citation:

Gotlib E.M., Nguyen Thi Lan Anh, Miloslavskiy D.G., Akhmedyanova R.A. Epoxidated rubber seed oil and soy as effective modifiers of epoxy polymers. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 9. P. 79–85

ВВЕДЕНИЕ

Эпоксидированное соевое масло является известным стабилизатором и модификатором полимерных материалов [1-4]. Кроме того, имеются данные об эффективности использования в рецептуре эпоксидных композиций других эпоксидированных растительных масел. В частности, это касается эпоксидированного пальмового масла (ЭПМ) [5-6], которое можно сравнить с эпоксидированным маслом каучукового дерева (ЭМКД), поскольку оба они имеют невысокую функциональность по двойным связям.

В связи с этим, а также необходимостью [7-9] утилизации побочного продукта получения натурального каучука – масла каучукового дерева (МКД), актуальными являются исследования по получению и применению эпоксидированного МКД, поскольку за счет наличия двойных связей это растительное масло относительно легко функционализуется.

Поиск рациональных областей промышленного использования МКД для стран Юго-Восточной Азии, Южной Америки и Африки, где произрастает на огромных площадях *Hevea brasiliensis*, представляет большой практический и научный интерес, как с экологической, так экономической и технической точек зрения [10-12].

МКД является потенциально перспективным растительным маслом для получения качественных эпоксидных материалов из-за высокого содержания ненасыщенных жирных кислот.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эпоксидирование МКД осуществлялось нами пероксидом водорода в условиях межфазного катализа в присутствии вольфрамсодержащих катализаторов по методике, описанной в работе [13].

Для получения модифицированных композиций использовалась эпоксидная диановая смола ЭД-20 (ГОСТ 10587-84). В качестве сшивающих агентов для холодного отверждения применялся аминоалкилфенол (АФ-2) (ТУ 2494-052-00205423-2004), а для горячего отверждения – гексаметилендиамин (ГМДА) (ТУ 6-09-36-73). Содержание отвердителя определялось эквимольным соотношением [эпоксигруппы]:[амин].

На основе проведенной ранее [14] оптимизации составов и технологии получения эпоксидных композиций отвердитель ГМДА вводился в виде 70% раствора в пластификаторе ЭДОС (смеси диоксановых спиртов, их эфиров и симметричных формалей) (ТУ2493-003-13004749-93). Отверждение ГМДА проводилось при температуре 50 °С в течение 3 ч, а АФ-2 при нормальных условиях 24 ч.

В качестве модификаторов применялись эпокси-
дированное соевое масло (ЭСМ) (ТУ 0253-061-
07510508-2012) и синтезированное нами эпокси-
дированное МКД [15].

Износостойкость образцов измерялась на
вертикальном оптиметре ИЗВ-1 с точностью
±0,001 мм. В качестве контртела использовали
бруски из инструментальной стали ХВГ, закален-
ной до твердости HRC 60-64. Испытания проводи-
лись без смазки по следующим режимам: удельное
давление контртела на испытуемую поверхность об-
разца P = 1 МПа, скорость скольжения Vск = 1 м/с.

Коэффициент трения определялся на авто-
матизированной машине трения «Tribometer, CSM
Instruments» (Швейцария) (ASTM G99-959,
DIN50324 и ISO 20808) при линейной скорости
8,94 см/с, частоте выборки – 10 Гц, температуре –
25 °С, влажности – 20%.

Твердость определялась по методу Баркола
(ГОСТ Р 56761-2015, ASTM B648-2000 и ASTM
D-2583).

Цветность оценивалась по йодометриче-
ской шкале. Кислотное число определяли по ГОСТ
8728-88. Вязкость определялась на ротационном
вискозиметре Alpha-L Fungilab.

Йодное число и содержание эпоксидного
кислорода в продукте эпоксицирования МКД опре-
деляли по методикам, приведенным в ТУ 0253-061-
07510508-2012.

Гель-золь анализ проводился в аппарате
Сокслета в кипящем ацетоне в течение 6 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика синтезированного нами
эпоксицированного масла каучукового дерева
(ЭМКД) приведена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики продукта эпоксицирования МКД и ЭСМ
Table 1. Characteristics of epoxidation products of RSO and ESO

№	Показатель	Значение	
		ЭМКД	ЭСМ
1	Внешний вид	Маловязкая маслянистая жид- кость темного цвета с харак- терным запахом	Прозрачная вязкая жид- кость светло-желтого цвета
2	Содержание эпоксидного кислорода, % мас.	5,2	7,0
3	Цвет по йодной шкале, мг I ₂ /100 см ³	~ 40	10
4	Йодное число, г I ₂ /100 г	16,9	5,0
5	Кислотное число, мгКОН/г	42,8	0,5
6	Динамическая вязкость при 20°С, Па.с	0,76	0,65

Меньшее содержание эпоксидного кисло-
рода (СЭК) в ЭМКД по сравнению с данными, при-
веденными в статье [16], вероятно, в какой-то мере
связано с использованием пероксида водорода
меньшей концентрации, а также с некоторым отли-
чием в жирно-кислотном составе используемых
растительных масел. Следует отметить, что коли-
чество двойных связей у исходного МКД состав-
ляло порядка 87%, а степень эпоксицирования –
порядка 68%. Таким образом, можно говорить о
том, что почти 20% от всех двойных связей масла
каучукового дерева первоначально проэпоксици-
ровались, а после эпоксидные группы подверглись
гидролизу (скорее всего образовались вициналь-
ные диолы) (рис. 1):

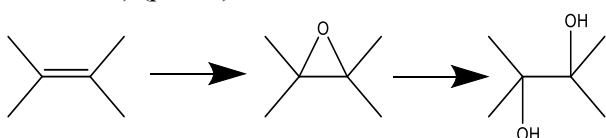


Рис. 1. Схема разрыва двойной связи с образованием вици-
нальных диолов
Fig. 1. Scheme of the cleavage of double bonds to form vicinal diols

Установлено, что в процессе эпоксицирова-
ния кислотное число (КЧ) масла снижается (с 56,1
до 42,8 мг КОН/г). Очевидно, это связано с умень-

шением концентрации карбоксильных групп,
вследствие увеличения молекулярной массы про-
дукта в ходе присоединения кислорода по двойной
связи при образовании эпоксидной группы.

Кроме того, теоретически, при достигнутой
конверсии двойных связей уровня 87%, можно
было бы ожидать снижения кислотного числа на
9%, то есть до уровня КЧ = 51 мг КОН/г. Меньшее
значение кислотного числа – 42,8 мгКОН/г (табл. 1)
свидетельствует об участии в химических реак-
циях и свободных жирных кислот. Наиболее веро-
ятной является следующая схема реакции (рис. 2):

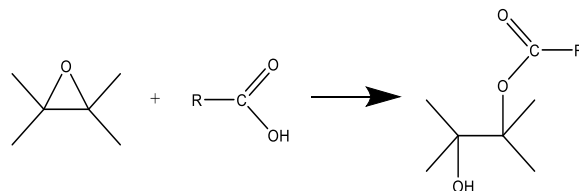


Рис. 2. Схема реакции соединения эпоксидной группы с жир-
ной кислотой
Fig. 2. Reaction scheme of epoxide with fatty acid

Протекание подобных реакций описано в
работе [16], посвященной эпоксицированию жир-
ных кислот с применением схожей каталитической
системы.

Уменьшение плотности сшивки обуславливает увеличение подвижности элементов структуры трехмерной сетки, благодаря наличию в модификаторах гибких фрагментов. При этом значительно облегчается протекание релаксационных процессов в композиции, что способствует снижению внутренних напряжений и повышению эксплуатационных характеристик [20].

При этом коэффициент трения эпоксидных покрытий, отвержденных обоими типами исследованных аминов, существенно уменьшается (рис. 1). Следовательно, имеет место улучшение антифрикционных характеристик материалов в результате модификации эпоксидированными растительными маслами. При этом вид временных зависимостей коэффициента трения (рис. 1) зависит от способности материала релаксировать напряжения, создаваемые внешними силами [21], что определяется сетчатой структурой эпоксидных покрытий. Определенный вклад вносит и температура в контактной зоне тело-конттело. Это может быть связано с увеличением подвижности элементов трехмерной сетчатой структуры полимерной матрицы, что способствует повышению скорости релаксации контактных напряжений при трении. Кроме того, вводимые в состав композиции эпоксидированные растительные масла обладают смазочным эффектом. Это связано с тем, что у триглицеридов, которые входят в их состав, есть три активных центра (-O-CO-), которыми они закрепляются на металле, а углеводородные цепи располагаются на поверхности, второй слой ориентируется противоположно первому «хвостами» вниз, третий – второму и т.д. [20].

При использовании в качестве сшивающего агента АФ-2 большой положительный эффект, с точки зрения улучшения антифрикционных

Таблица 4

Коэффициент статического трения эпоксидных покрытий, модифицированных эпоксидированными растительными маслами

Table 4. Static friction coefficient of epoxy coatings, modified by epoxidized vegetable oils

Состав	Коэф. трения
ЭД-20+ АФ-2	0,45
ЭД-20+ ЭМКД + АФ-2	0,3
ЭД-20+ ЭСМ+ АФ-2	0,24
ЭД-20+ГМДА	0,37
ЭД-20+ЭМКД+ГМДА	0,22
ЭД-20+ЭСМ+ГМДА	0,28

Примечание: Содержание эпоксидированных масел 10 мас.ч. на 100 мас.ч. ЭД-20

Note: The content of epoxidized oils is 10 parts by weight per 100 parts by weight of ED-20 [3]

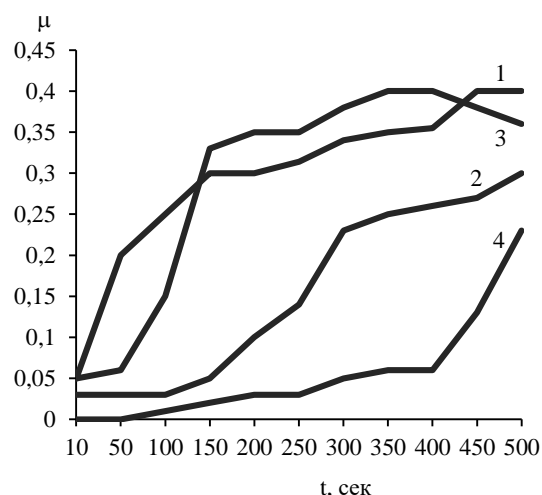


Рис. 4. Зависимость коэффициента статического трения (μ) от времени формирования контакта с эпоксиполимером (t): 1 - ЭД-20+ АФ-2; 2-ЭД-20+ ЭМКД + АФ-2; 3- ЭД-20+ГМДА; 4- ЭД-20+ЭМКД +ГМДА

Fig. 4. The dependence of the static friction coefficient on the time of contact formation with the epoxy polymer: 1 – ED-20 + AF-2; 2 – ED-20 + ERSO + AF-2; 3 – ED-20 + GMDA; 4 – ED-20 + ERSO + GMDA

свойств, обеспечивает эпоксидированное соевое масло (табл. 4). Однако, закономерности влияния исследованных добавок на эксплуатационные свойства материалов не зависят ни от жирно-кислотного состава растительного масла, ни от химического строения отвердителя и температурно-временных условий формирования эпоксидных покрытий.

ВЫВОДЫ

Таким образом, модификация как эпоксидированным маслом каучукового дерева, так и эпоксидированным соевым маслом, эпоксидных композиций, отвержденных аминами разного химического строения, обуславливает существенный рост их твердости, износостойкости и улучшение антифрикционных показателей.

Это свидетельствует о рациональности использования предложенного метода утилизации МКД – побочного продукта получения натурального каучука как для охраны окружающей среды, так и получения модификаторов композиционных материалов с высоким уровнем эксплуатационных свойств. Антифрикционные износостойкие эпоксидные покрытия, модифицированные эпоксидированными растительными маслами, могут применяться в подшипниках, в резьбовых соединениях, в зубчатых передачах и т.д.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Лыгина Л. В., Калмыков В. В., Гладышев М. В., Семенова Е. В.** Модификации акриловых пластмасс полиметилсилоксановыми жидкостями и эпоксицированными соевым маслом. *Машиностроитель*. 2005. № 8. С. 54–56.
2. **Gamage P.K., O'Brien M., Karunanayake L.** Epoxidation of some vegetable oils and their hydrolysed products with peroxyformic acid – optimized to industrial scale. *J. Natn. Sci. Foundation Sri Lanka*. 2009. V. 37. N 4. P. 229–240. DOI: 10.4038/jnsfsr.v37i4.1469.
3. **Галимов Э.Р., Готлиб Е.М., Милославский Д.Г., Ахмедьянова Р.А., Черезова Е.Н., Садыкова Д.Ф.** Применение циклокарбонатов эпоксицированных растительных масел в рецептуре полимерных композиционных материалов. Германия: LAP LAMBERT Academic Publishing RU. 2016. 113 с.
4. **Тигер Р.П., Готлиб Е.М., Шашкова В.Т., Горшков А.В., Придатченко М.Л., Милославский Д.Г., Левина М.А.** Зеленая химия полиуретанов: синтез, состав и функциональность триглицеридов соевого масла с эпоксицидными и циклокарбонатными группами – возобновляемого сырья для новых уретанов. *Высокомолек. соед.* 2015. Т. 57. № 6. С. 413–421. DOI: 10.7868/S230811391506011X.
5. **Ariyanti Sarwono, Zakaria Man, Azmi Bustam M.** Blending of Epoxidised Palm Oil with Epoxy Resin: The Effect on Morphology, Thermal and Mechanical Properties. *J. Polym. Environ.* 2012. V. 20. P. 540–549. DOI: 10.1007/s10924-012-0418-5.
6. **Alsagayar Z.S., Rahmat A.R., Arsad A., Fakhari A., Tajulruddin W.N.W.** Mechanical Properties of Epoxidized Palm Oil/Epoxy Resin Blend. *Appl. Mech. Mater.* 2015. V. 695. P. 655–658. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.695.655.
7. **Meier M.A.R., Metzger J.O., Schubert U.S.** Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science. *Chem. Soc. Rev.* 2007. V. 36. P. 1788–1802. DOI: 10.1039/B703294C.
8. **Zhe Li, Fox J.M.** Mapping rubber tree growth in mainland Southeast Asia using time-series MODIS 250 m NDVI and statistical data. *Appl. Geograph.* 2011. V. 32. P. 420–432. DOI: 10.1016/j.apgeog.2011.06.018.
9. **Iqbal M.** Synthesis and properties of bio-based renewable polymeric products. Netherlands: University of Groningen. 2014. Chap. 4. P. 62.
10. **Nandan V., Rani Joseph, George K.E.** Rubber Seed Oil: A Multipurpose Additive in NR and SBR Compounds. *J. Appl. Polym. Sci.* 1999. V. 72. P. 487–492. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19990425)72:43.0.CO;2-M.
11. **Ulfah M., Mulyazmi, Burmawi, Praputri E., Sundari E., Firdaus.** Biodiesel production methods of rubber seed oil: a review. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2018. 334. P. 012006. DOI: 10.1088/1757-899X/334/1/012006.
12. **Pandey A.** Handbook of Plant-Based Biofuels. Boca Raton FL: CRC Press. 2008. Chap. 20. P. 281.
13. **Ахмедьянова Р.А., Турманов Р.А., Кочнев А.М., Харлампида Х.Э., Vu Minh Duc, Nguyen Thi Thuy, Nguyen Thanh Liem, Miloslavskiy D.G.** Влияние природы растительных масел на процесс их эпоксицирования пероксидом водорода в присутствии пероксофосфатовольфраматной каталитической системы. *Вестн. технол. ун-та.* Казань. 2015. Т. 18. № 18. С. 25–28.
14. **Готлиб Е.М., Черезова Е.Н., Ильичева Е.С., Медведева К.А.** Эпоксицидные сополимеры, отверждение, модификация, применение в качестве клея: монография. М.: Казань. КНИТУ. 2014. 114 с.

REFERENCES

1. **Lygina L.V., Kalmykov V.V., Gladyshev M.V., Semenova E.V.** Modifications of acrylic plastics with polymethylsiloxane fluids and epoxidized soybean oil. *Machinostroitel*. 2005. N 8. P. 54 – 56 (in Russian).
2. **Gamage P.K., O'Brien M., Karunanayake L.** Epoxidation of some vegetable oils and their hydrolysed products with peroxyformic acid – optimized to industrial scale. *J. Natn. Sci. Foundation Sri Lanka*. 2009. V. 37. N 4. P. 229–240. DOI: 10.4038/jnsfsr.v37i4.1469.
3. **Galimov E.R., Gotlib E.M., Miloslavsky D.G., Akhmedyanova R.A., Cherezova E.N., Sadykova D.F.** The use of cyclocarbonate epoxidized vegetable oils in the formulation of polymeric composite materials. Germany: LAP LAMBERT Academic Publishing RU. 2016. 113 p. (in Russian).
4. **Tiger R.P., Gotlib E.M., Shashkova V.T., Gorshkov A.V., Pridatchenko M.L., Miloslavskiy D.G., Levina M.A.** Green chemistry of polyurethanes: synthesis, composition and functionality of soy oil triglycerides with epoxy and cyclocarbonate groups – renewable raw materials for new urethanes. *Vysokomol. Soed.* 2015. V. 57. N 6. P. 413–421 (in Russian). DOI: 10.7868/S230811391506011X.
5. **Ariyanti Sarwono, Zakaria Man, Azmi Bustam M.** Blending of Epoxidised Palm Oil with Epoxy Resin: The Effect on Morphology, Thermal and Mechanical Properties. *J. Polym. Environ.* 2012. V. 20. P. 540–549. DOI: 10.1007/s10924-012-0418-5.
6. **Alsagayar Z.S., Rahmat A.R., Arsad A., Fakhari A., Tajulruddin W.N.W.** Mechanical Properties of Epoxidized Palm Oil/Epoxy Resin Blend. *Appl. Mech. Mater.* 2015. V. 695. P. 655–658. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.695.655.
7. **Meier M.A.R., Metzger J.O., Schubert U.S.** Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science. *Chem. Soc. Rev.* 2007. V. 36. P. 1788–1802. DOI: 10.1039/B703294C.
8. **Zhe Li, Fox J.M.** Mapping rubber tree growth in mainland Southeast Asia using time-series MODIS 250 m NDVI and statistical data. *Appl. Geograph.* 2011. V. 32. P. 420–432. DOI: 10.1016/j.apgeog.2011.06.018.
9. **Iqbal M.** Synthesis and properties of bio-based renewable polymeric products. Netherlands: University of Groningen. 2014. Chap. 4. P. 62.
10. **Nandan V., Rani Joseph, George K.E.** Rubber Seed Oil: A Multipurpose Additive in NR and SBR Compounds. *J. Appl. Polym. Sci.* 1999. V. 72. P. 487–492. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19990425)72:43.0.CO;2-M.
11. **Ulfah M., Mulyazmi, Burmawi, Praputri E., Sundari E., Firdaus.** Biodiesel production methods of rubber seed oil: a review. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2018. 334. P. 012006. DOI: 10.1088/1757-899X/334/1/012006.
12. **Pandey A.** Handbook of Plant-Based Biofuels. Boca Raton FL: CRC Press. 2008. Chap. 20. P. 281.
13. **Akhmedyanova R.A., Turmanov R.A., Kochnev A.M., Kharlampidi Kh.E., Vu Minh Duc, Nguyen Thi Thuy, Nguyen Thanh Liem, Miloslavsky D.G.** Influence of the nature of vegetable oils on their process epoxidation with hydrogen peroxide in the presence of a peroxophosphonohydrate catalytic system. *Vestn. Tekhnol. Un-ta.* Kazan. 2015. V. 18. N 18. P. 25–28 (in Russian).
14. **Gotlib E.M., Cherezova E.N., Iyicheva E.S., Medvedeva K.A.** Epoxy copolymers, curing, modification, use as an adhesive. M.: Kazan. KNIU. 2014. 114 p. (in Russian).

15. **Kozhevnikov I.V., Mulder G.P., Steverink-de Zoete M.C., Oostwal M.G.** Epoxidation of oleic acid catalyzed by peroxy phosphotungstate in a two-phase system. *J. Molec. Catal. A: Chem.* 1998. V. 134. P. 223-227. DOI: 10.1016/S1381-1169(98)00039-9.
16. **Загидуллин А. И., Гарипов Р. М., Ефремова А. А., Дебердеев Р. Я.** Влияние реакционноспособных модификаторов на свойства эпоксидных композиций. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* 2003. № 1. С. 313-319.
17. **Liu Z.S., Sharma B.K., Erhan S.Z.** From oligomers to molecular giants of soybean oil in supercritical carbon dioxide medium: 1. Preparation of polymers with lower molecular weight from soybean oil. *Biomacromolecules.* 2007. V. 8. P. 233-239. DOI: 10.1021/bm060496y.
18. **Tayde S., Patnaik M., Bhagat S.L., Renge V.C.** Epoxidation of vegetable oils: a review. *Internat. J. Adv. Eng. Technol.* 2011. V. II. N 4. P. 491-501.
19. **Кириллов А.Н., Софьина С.Ю., Гарипов Р.М., Дебердеев Р.Я.** Модификация эпоксиаминных композиций эпоксиуретановыми олигомерами. *Лакотр. матер. и их прим.* 2003. № 4. С. 25-28.
20. **Готлиб Е.М., Галимов Э.Р., Хасанова А.Р.** Трение, износ и антифрикционные свойства полимерных материалов. Казань: АН РТ. 2017. 143 с.
21. **Grellmann W., Seidler S.** Deformation and Fracture Behaviour of Polymers. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag. 2001. P. 405 – 418. DOI: 10.1007/978-3-662-04556-5.
15. **Kozhevnikov I.V., Mulder G.P., Steverink-de Zoete M.C., Oostwal M.G.** Epoxidation of oleic acid catalyzed by peroxy phosphotungstate in a two-phase system. *J. Molec. Catal. A: Chem.* 1998. V. 134. P. 223-227. DOI: 10.1016/S1381-1169(98)00039-9.
16. **Zagidullin A.I., Garipov R.M., Efremova A.A., Deberdeev R.Ya.** Effect of reactive modifiers on the properties of epoxy compositions. *Vestn. Kazan. Tekhnol. Un-ta.* 2003. N 1. P. 313-319 (in Russian).
17. **Liu Z.S., Sharma B.K., Erhan S.Z.** From oligomers to molecular giants of soybean oil in supercritical carbon dioxide medium: 1. Preparation of polymers with lower molecular weight from soybean oil. *Biomacromolecules.* 2007. V. 8. P. 233-239. DOI: 10.1021/bm060496y.
18. **Tayde S., Patnaik M., Bhagat S.L., Renge V.C.** Epoxidation of vegetable oils: a review. *Internat. J. Adv. Eng. Technol.* 2011. V. II. N 4. P. 491-501.
19. **Kirillov A.N., Sof'ina S.Yu., Garipov R.M., Deberdeev R.Ya.** Modification of epoxy-amine compositions epoxyurethane oligomers. *Lakotr. mater. i ikh prim.* 2003. N 4. P. 25-28 (in Russian).
20. **Gotlib E.M., Galimov E.R., Khasanova A.R.** Friction, wear and anti-friction properties of polymeric materials. Kazan: AN RT. 2017. 143 p. (in Russian).
21. **Grellmann W., Seidler S.** Deformation and Fracture Behaviour of Polymers. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag. 2001. P. 405 – 418. DOI: 10.1007/978-3-662-04556-5.

Поступила в редакцию 10.12.2018
Принята к опубликованию 15.07.2019

Received 10.12.2018
Accepted 15.07.2019