

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНО-ДИАНОВОГО ОЛИГОМЕРА В ПРИСУТСТВИИ РАПСОВОГО МАСЛА

Н.В. Яковец, Н.П. Крутько, О.В. Лукша, Л.В. Кульбицкая

Наталья Вячеславовна Яковец (ORCID 0009-0007-9921-4349)*, Ольга Валерьевна Лукша (ORCID 0009-0002-4162-9254), Людмила Викторовна Кульбицкая (ORCID 0000-0002-5273-7421)

Лаборатория химико-аналитических исследований минерального сырья, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, ул. Сурганова, 9/1, Минск, Республика Беларусь, 220012

E-mail: yakovetsnataly@gmail.com*, olga.l-75@mail.ru, lyu1401@yandex.by

Николай Павлович Крутько (ORCID 0000-0002-0155-8562)

Отдел композиционных материалов, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, ул. Сурганова, 9/1, Минск, Республика Беларусь, 220012

E-mail: krutko@igic.bas-net.by

Проведены исследования свойств эпоксидно-дианового олигомера в присутствии растительного пластификатора рапсового масла в концентрационном ряду 5 - 25 масс. %. Использованы методы ИК-спектроскопии, потенциометрического титрования, ротационной реометрии. Установлено, что в исследуемых смесях происходят межмолекулярные взаимодействия между функциональными группами рапсового масла и эпоксидно-дианового олигомера, наиболее заметные изменения на ИК спектре смеси наблюдаются в области ($3700\text{--}3100\text{ см}^{-1}$) валентных колебаний ОН-групп за счет образования водородной связи, при этом практически не меняется положение и интенсивность полос поглощения в оксирановом цикле при волновых числах 1247 см^{-1} , 915 см^{-1} и 832 см^{-1} , характеризующих колебания для $\nu_{as}\text{ C-O-C}$, $\delta\text{ C-O}$ и $\nu_s\text{ C-O-C}$ групп соответственно. Максимальная нейтрализация карбоновых кислот происходит в смеси, содержащей 5% рапсового масла в олигомере, так как при этом кислотное число и кислотность уменьшаются в 3 и 2,5 раза, при дальнейшем увеличении концентрации масла в смесях проявляется кумулятивный эффект и данные показатели возрастают. С увеличением концентрации масла в исследуемых системах изменяется характер течения и происходит переход от неньютоновских псевдопластичных систем до ньютоновских жидкостей, уменьшаются в 5 раз вязкость неразрушенной структуры и аномалия вязкости. Полученные научные знания о физико-химических свойствах смесей перспективны для использования при разработке составов водно-дисперсионных эмульсий для пропитывания технических тканей и получения композиционных материалов на основе водных дисперсий нефтяного битума и эпоксидно-дианового олигомера.

Ключевые слова: эпоксидно-диановый олигомер, рапсовое масло, пластифицирование, ИК-спектроскопия, кислотное число, потенциометрическое титрование, реология, эффективная вязкость

PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF EPOXY-DIANE OLIGOMER IN THE PRESENCE OF RAPESEED OIL

N.V. Yakavets, N.P. Krut'ko, O.V. Luksha, L.V. Kulbitskaya

Natallia V. Yakavets, (ORCID 0009-0007-9921-4349)*, Olga V. Luksha, (ORCID 0009-0002-4162-9254), Lyudmila V. Kulbitskaya (ORCID 0000-0002-5273-7421)

Laboratory of Chemical-Analytical Studies of Mineral Raw Materials, Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Belarus, Surganov st., 9/1, Minsk, 220012, Republic of Belarus

E-mail: yakovetsnataly@gmail.com*, olga.l-75@mail.ru, lyu1401@yandex.by

Nikolai P. Krut'ko, (ORCID 0000-0002-0155-8562)

Department of Composition Materials, Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Belarus, Surganov st., 9/1, Minsk, 220012, Republic of Belarus
E-mail: krutko@igic.bas-net.by

The properties of epoxy-diane oligomer were studied in the presence of vegetable plasticizer rapeseed oil in the concentration range of 5 - 25 wt.%. The methods of IR spectroscopy, potentiometric titration and rotational rheometry were used. It was established that in the studied mixtures intermolecular interactions occur between the functional groups of rapeseed oil and the epoxy-diane oligomer. The most noticeable changes in the IR spectrum of the mixture are observed in the region ($3700\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$) of stretching vibrations of the OH groups due to the formation of hydrogen bond. In this case, the position and intensity of the absorption bands in the oxirane cycle at wave numbers of 1247 cm^{-1} , 915 cm^{-1} and 832 cm^{-1} , characterizing vibrations for $\nu_{\text{as}}\text{ C-O-C}$, $\delta\text{ C-O}$ and $\nu_{\text{s}}\text{ C-O-C}$ groups, respectively, remain virtually unchanged. The maximum neutralization of carboxylic acids occurs in a mixture containing 5% rapeseed oil in the oligomer, since in this case the acid number and acidity decrease by 3 and 2.5 times. With a further increase in the concentration of oil in the mixtures, a cumulative effect appears and these indicators increase. With an increase in the concentration of oil in the studied systems, the nature of the flow changes and a transition from non-Newtonian pseudoplastic systems to Newtonian fluids occurs. The viscosity of the intact structure and the viscosity anomaly decrease by 5 times. The obtained scientific knowledge about the physical and chemical properties of the mixtures is promising for use in the development of water-dispersion emulsion compositions for impregnating technical fabrics and obtaining composite materials based on aqueous dispersions of petroleum bitumen and epoxy-diane oligomer.

Keywords: epoxy-diane oligomer, rapeseed oil, plasticization, IR spectroscopy, acid number, potentiometric titration, rheology, effective viscosity

Для цитирования:

Яковец Н.В., Крутько Н.П., Лукша О.В., Кульбицкая Л.В. Физико-химические свойства эпоксидно-дианового олигомера в присутствии рапсового масла. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2026. Т. 69. Вып. 2. С. 111–119. DOI: 10.6060/ivkkt.20266902.7291.

For citation:

Yakavets N.V., Krut'ko N.P., Luksha O.V., Kulbitskaya L.V. Physicochemical properties of epoxy-diane oligomer in the presence of rapeseed oil. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2026. V. 69. N 2. P. 111–119. DOI: 10.6060/ivkkt.20266902.7291.

ВВЕДЕНИЕ

Разработка методов направленного регулирования свойств эпоксидных материалов путем модификации пластификаторами, эластификаторами и введения наполнителей имеет особую актуальность. Активно развиваются направления, связанные с получением материалов на основе эпоксидных олигомеров и возобновляемого сырья, в связи с перспективностью развития процессов пластификации полимеров [1] и эпоксидирования растительного сырья, синтеза эпоксидных смол на растительной основе. Научные исследования направлены на получение материалов и композитов на основе биополимеров с натуральными и синтетическими волокнами или наполнителями с улучшенными механическими и термическими свойствами,

а также связаны с поиском альтернативного источника триглицеридов для нефтехимии. Для этого используют смеси эпоксидированных растительных масел (или отходы отработанных масел) и диглицидиловый эфир бисфенола-А [2-8].

В настоящее время развиваются современные технологии переработки полимерных композиционных материалов на основе эпоксидных систем, содержащих углеродные наполнители и стекловолокна [9, 10].

Для снижения количества загрязняющих полимерных отходов и защиты окружающей среды занимаются повышением биоразлагаемости эпоксидных материалов путем их модификации растительными маслами и их кислородсодержащими производными, которые уменьшают устойчивость

эпоксидных материалов к воздействию микромицетов в почве и увеличивают их биodeградируемость под действием плесневых грибов [11, 12]. Исследователи изучают влияние поверхностно-активных веществ (ПАВ) на структурирование эпоксидных смол, что широко применяется в строительстве, при этом установлено, что гидроксильные группы в молекуле эпоксидолигомера проявляют слабые кислотные свойства и взаимодействуют с гидроксильными группами модификатора основного характера [13].

Химическая модификация эпоксидной смолы позволила получить пленкообразователи для промышленных лакокрасочных материалов, применяемых для создания защитных антикоррозионных покрытий [14, 15]. Установлено, что рапсовое масло и продукты его рафинирования являются эффективными ингибиторами анодного окисления углеродистой стали в условиях атмосферной коррозии [16]. При создании новых материалов для пропитки текстильных волокон и в лакокрасочной промышленности, а также для других технических назначений широко используют эпоксидно-диановый олигомер (смола ЭД-20), который легко отверждается при воздействии фенолформальдегидных смол, аминов различного строения (гексаметилендиамин, полиэтиленполиамид) и других соединений, что позволяет получать гидроизоляционные защитные покрытия с хорошими эксплуатационными свойствами [17, 18].

Модификация эпоксидной смолы возможна различными химическими веществами: термопластами (полисульфонами, полиэфирсульфонами и др.) [19-21], полимерами на основе эпихлоргидрина и метакрилоилхлорида с фосфористой кислотой [22], олеиновой кислотой [23], циклокарбонатами эпоксидированных растительных масел [24], маслом каучукового дерева [25], графеновым и базальтовым наполнителями [26-28], которые позволяют достичь улучшенных физико-химических и механических свойств, повысить антифрикционные характеристики, температуру стеклования, устойчивость угле- и эпоксидбазальтопластиков к удару, эластичность, теплостойкость, адгезию и износостойкость эпоксидных композитных материалов.

В связи с этим актуальными являются исследования структуры, реологических и физико-химических свойств эпоксидных связующих с ангидридными и аминными отвердителями, полиизоцианатом для создания полимерных композиционных материалов. В работах [29-31] изучено их гелеобразование, сделана оценка их жизнеспособно-

сти и прочности на растяжение, установлено влияние строения, концентрации модификатора и температуры на смеси эпоксидных олигомеров и отвердителей. Контроль отверждения эпоксидных олигомеров проводится с использованием тонкослойной хроматографии с цифровой цветометрией по определению концентрации свободного бисфенола А, а также по изменению содержания эпоксидных групп методом ИК-спектроскопии [32].

Для регулирования физико-химических свойств олигомера в условиях переработки и эксплуатации можно использовать пластификаторы, вводимые для регулирования его вязкости, повышения пластичности (эластичности), при этом необходимо обращать внимание на физическую химию процесса совмещения реагирующих компонентов, поскольку гетерогенность таких систем может приводить к нарушению их устойчивости [18].

Цель данной работы – исследование межмолекулярных взаимодействий в эпоксидно-диановом олигомере в присутствии рапсового масла и получение смесей на их основе с оптимальными упруго-пластичными свойствами.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объекты исследования:

1) неотвержденный вязкий прозрачный эпоксидно-диановый олигомер (ГОСТ 10587-84) ($\rho = 1,2 \text{ г/см}^3$), который является продуктом конденсации эпихлоргидрина с бисфенолом А, в структуре которого имеются две концевые эпоксидные группы и гидроксильные ОН-группы ($n = 20$);

2) смеси олигомера с растительным пластификатором – рапсовым маслом ($\rho = 0,91 \text{ г/см}^3$), в состав которого входят свободные жирные кислоты и триглицериды ненасыщенных кислот, его концентрация – 5 - 25 масс. %. Смеси реагентов приготовлены с использованием смесительной установки IKA RW 20 digital (производства IKA-WERKE GMBH) при 20 °C со скоростью вращения 2000 об/мин за 0,5 ч.

Кислотное число масла, олигомера и их смесей определяли на иономере лабораторном И-160 (РУП «Гомельский завод измерительных приборов») по ГОСТ 5476-80 методом потенциометрического титрования, точка эквивалентности находилась в интервале 10-12 pH. Кислотное число (X_1 , мг КОН/г) является величиной, равной массе гидроксида калия и необходимой для нейтрализации суммы свободных жирных кислот и других сопутствующих триглицеридам веществ, содержащихся в 1 г масла. Кислотность (X_2 , %) по олеиновой кислоте – $X_2 = X_1 \cdot 0,503$.

ИК-спектроскопия использовалась для изучения качественного состава смесей олигомера с рапсовым маслом при 20 ± 1 °C на ИК-спектрометре M-2000 с Фурье-преобразованием FTIR SPECTROMETER (MIDAC Corporation, США) в диапазоне $450\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} . Образцы готовили путем нанесения тонким равномерным слоем на пластину KBr равных объемов исследуемых жидких систем, обеспечивающих одинаковую толщину образца [18].

Реологические измерения при 20 ± 1 °C для смесей производились на вискозиметре ротационном RHEOTEST 2 (Messgerate Medingen GmbH, Германия) с системой коаксиальных цилиндров (шпиндель S2) [18], где материал массой около 30 г помещался в кольцевую щель, образующуюся между двумя цилиндрами, отношение между радиусами которых составляет 1,06. Принцип действия основан на измерении изменения крутящего момента ротора, создаваемого исследуемым объектом. Возможный диапазон изменения скорости сдвига – $0,5\text{--}437\text{ с}^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наличие в молекулах исследуемых систем активных функциональных групп различной природы (эпоксидных, карбоксильных, карбонильных, спиртовых и ненасыщенных) предопределяет их потенциальную реакционную способность в межмолекулярном взаимодействии. С целью выявления возможного участия реагентов в структурообразовании получаемого при их смешении продукта проведен спектроскопический анализ в средней ИК области с FTIR преобразованием.

На рис. 1 представлены ИК спектры поглощения рапсового масла, эпоксидианового олигомера и их смеси. Спектр рапсового масла (рис. 1, кривая 1) содержит полосы функциональных сложнэфирных групп: $\nu\text{ C=O}$ при 1745 см^{-1} , триплета при 1238 см^{-1} , 1164 см^{-1} и 1097 см^{-1} , характеризующего валентные C–O колебания в триглицеридах и полосы при 849 см^{-1} , соответствующей $\delta\text{ C–O}$ колебаниям глицериновой сшивки [33, 34].

На ИК спектре пластификатора также четко прослеживаются полосы поглощения, являющиеся характеристическими для жирных карбоновых кислот, свидетельствующие об их содержании в масле наряду с триглицеридами. В частности, присутствует полоса при 1715 см^{-1} в виде плеча, обусловленная валентными колебаниями карбонильной группы, а также полосы при 1440 см^{-1} (плечо), 1280 см^{-1} (плечо) и 920 см^{-1} (плечо), отнесенные к

колебаниям $\nu\text{ C–O–H}$ и $\nu\text{ C–O}$ связей и внеплоскостным деформационным колебаниям O–H связи карбоксильной группы у жирных кислот с длинной цепью соответственно [33].

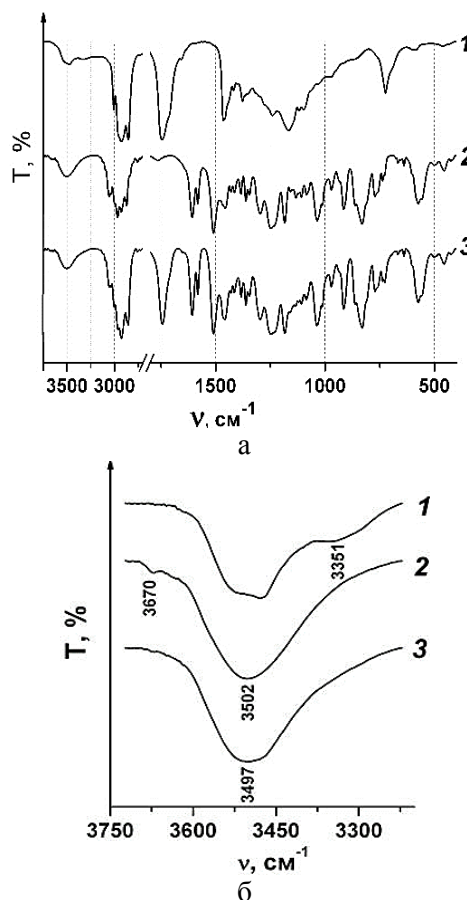


Рис. 1. ИК спектры поглощения рапсового масла (1), олигомера (2) и их смеси, содержащей 25% масла (3)
Fig. 1. IR absorption spectra of rapeseed oil (1), oligomer (2) and their mixture containing 25% oil (3)

Помимо вышеописанных полос, в спектре масла зафиксированы полосы поглощения, относящиеся к колебаниям ненасыщенных связей. Так, о наличии двойной связи свидетельствует присутствие в спектре полосы при 3007 см^{-1} , обусловленной валентными колебаниями C–H связи в группе $=\text{CH}$ и не перекрываемой аналогичными полосами колебаний насыщенной C–H-связи в группах $-\text{CH}_2$ и $-\text{CH}_3$ [33]. В низкочастотной области спектра наблюдаются следующие полосы: 1376 см^{-1} , характеризующая δ плоскостные колебания для C–H связи ненасыщенных фрагментов, 1030 см^{-1} – $\nu\text{ C–C}$ цепей между ненасыщенными фрагментами, 1652 см^{-1} – $\nu\text{ C=C}$ в соединениях с одной изолированной двойной связью ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), 724 см^{-1} – δ внеплоскостные колебания C–H связи ненасыщенных фрагментов.

На ИК спектре смеси (рис. 1, кр. 3) контур полосы с максимумом при 1745 см^{-1} , характеризующей валентные колебания карбонильных групп, полностью теряет асимметричность, что связано с отсутствием полосы при 1715 см^{-1} , являющейся наиболее интенсивной в спектрах жирных карбоновых кислот. Это дает основание для предположения участия кислотных групп во взаимодействии с эпоксидным олигомером [33]. Другие полосы поглощения, относящиеся к колебаниям карбоксильной группы в низкочастотной области спектра менее интенсивны, в спектре смеси перекрываются полосами колебаний в олигомере и не могут служить подтверждением этого предположения. Нужно отметить, что контур полос поглощения, связанных с колебаниями ненасыщенных связей, в спектре смеси компонентов остается неизменным, что говорит о том, что они не участвуют в процессе формирования молекулярных комплексов.

Сравнительный анализ ИК спектров смеси и олигомера показал, что присутствие рапсового масла практически не меняет положения и интенсивности полос поглощения при волновых числах 1247 см^{-1} , 915 см^{-1} и 832 см^{-1} , обусловленных колебаниями групп $\nu_{\text{as}}\text{ C-O-C}$, $\delta\text{ C-O}$ и $\nu_{\text{s}}\text{ C-O-C}$ в оксирановом цикле эпоксидной смолы соответственно [35], что указывает на то, что в процессе смешения компонентов раскрытия эпоксидного цикла не происходит. Это подтверждается также сохранением в ИК спектре смеси интенсивности полосы с частотой 3003 см^{-1} , наблюдающейся в спектре олигомера и относящейся к $\nu\text{ C-H}$ колебаниям эпоксидного кольца.

Следует отметить, что достаточно заметные изменения в спектре смеси происходят в области валентных колебаний ОН-групп (рис. 1б). В частности, в ИК спектре смеси наблюдается исчезновение слабой полосы при 3670 см^{-1} , которая в спектре олигомера отнесена к $\nu\text{ O-H}$ свободных спиртовых групп, а также полосы при 3351 см^{-1} , присутствующей только в ИК спектре рапсового масла и характеризующей колебания $\nu\text{ O-H}$ в кислотных группах, связанных водородной связью, что может быть свидетельством участия этих групп в межмолекулярном взаимодействии. Контур широкой сложной полосы в олигомере с максимумом при 3502 см^{-1} также претерпевает некоторые изменения при переходе к смеси: происходит уширение этой полосы и ее смещение в сторону меньших частот до 3497 см^{-1} , также свидетельствующее в пользу сделанных выводов. Таким образом, анализ ИК спектров показывает вероятное взаимо-

действие силами Ван-дер-Ваальса между кислотными группами растительного пластификатора и спиртовыми группами олигомера, приводящие к образованию водородной связи, формирующей межмолекулярные Н-комплексы, что согласуется с выводами [13], согласно которым процессы структурирования происходят вследствие кислотно-основных взаимодействий между функциональными группами молекул эпоксидной смолы и ПАВ.

В работе использовался метод потенциометрического титрования с ионоселективным электродом для установления точки эквивалентности на типичных S-образных кривых. Влияние функциональных групп масла на реакционную способность олигомера в смесях оценено по изменению кислотных чисел X_1 и кислотности X_2 по олеиновой кислоте [18] (табл. 1).

Таблица 1

Кислотные числа и кислотность для исследуемых смесей

Table 1. Acid numbers and acidity for the mixtures under study

Объект исследования	X_1 , мг КОН/ г	X_2 , %
Пластификатор	7,1	3,6
Олигомер	1,0	0,5
Смесь (5% масла)	0,3	0,2
Смесь (10% масла)	0,7	0,4
Смесь (15% масла)	0,9	0,5
Смесь (20% масла)	1,3	0,7
Смесь (25% масла)	1,8	0,9

Установленные показатели для смесей существенно изменяются (табл. 1), так при содержании 5% масла происходит снижение содержания карбоновых кислот вследствие их нейтрализации при взаимодействии с олигомером и раствором титранта, поэтому X_1 и X_2 для композиции уменьшаются в 3 и 2,5 раза. При дальнейшем увеличении количества масла в смесях кислотность и кислотные числа возрастают вследствие межмолекулярного и межзатомного взаимодействия в системе между олигомером и пластификатором, проявляется кумулятивный эффект по сравнению с исходным олигомером.

В ходе визуального наблюдения за исследуемыми смесями с увеличением концентрации рапсового масла изменяется их цвет от светло-коричневого до темно-коричневого. При этом установлено, что, чем больше содержание в них рапсового масла, тем более вероятно расслоение дисперсных систем вследствие выделения части пластификатора в виде самостоятельной фазы.

Нарушение пределов совместимости компонентов можно также установить на ротационном вискозиметре в результате приложения к системе механических нагрузок [18]. Реологические исследования позволили оценить особенности структурных изменений смесей под действием деформаций с разной концентрацией пластификатора (рис. 2, 3 и табл. 2).

На рис. 2 представлены зависимости эффективной вязкости от скорости сдвига для исследуемых смесей. При вращениях цилиндра в образце изменяется структура молекул в веществе, при этом они стремятся распределиться параллельно движению поверхности шпинделя. В результате между отдельными слоями жидкости ослабевает сопротивление и снижается вязкость. С увеличением концентрации рапсового масла для исследуемых смесей меняется характер течения и происходит переход от неньютоновских псевдопластичных систем до ньютоновских жидкостей [18]. На этих зависимостях с увеличением содержания рапсового масла наблюдается уменьшение вязкости и сглаживание графиков к линейной форме, причем кривые 2 и 3 практически идентичны.

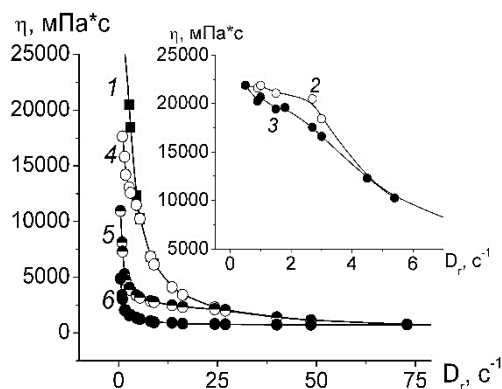


Рис. 2. Зависимости эффективной вязкости от скорости сдвига для олигомера (1) и исследуемых смесей при разных концентрациях рапсового масла: 2 – 5%; 3 – 10%; 4 – 15%; 5 – 20%; 6 – 25%

Fig. 2. Dependence of effective viscosity on shear rate for oligomer (1) and the mixtures under study at different concentrations of rapeseed oil: 2 – 5%; 3 – 10%; 4 – 15%; 5 – 20%; 6 – 25%

Как видно из рис. 3, для исследуемых систем на реологических кривых течения выражена область условно-упругих деформаций.

Реологические кривые течения имеют два предела текучести – P_{k1} и P_{k2} , которые соответственно свидетельствуют о наличии твердообразных структур и о структурообразовании в системе. До условно-статического предела текучести P_{k1} зависимости имеют условно упруго-эластические участки с полностью обратимыми деформациями.

Выше статического предела P_{k1} следует диапазон, на котором течение исследуемой системы характеризуется наибольшей эффективной вязкостью η_{\max} , здесь происходит постепенное незначительное разрушение связей, которые при малых значениях скоростей сдвига успевают восстанавливаться. Выше условно динамического предела текучести P_{k2} слой течет с минимальной пластической вязкостью η_{\min} [17]. На зависимостях (рис. 3) при увеличении концентрации масла присутствует широкий линейный участок, соответствующий наиболее крутому наклону к оси напряжения сдвига, угол наклона стремится к 45° , который характерен для ньютоновских жидкостей, поэтому сложно определить значение P_{k2} . С увеличением скорости вращения молекулы скользят относительно друг друга, структура дисперсий разрушается при напряжении сдвига P_m , вязкость понижается.

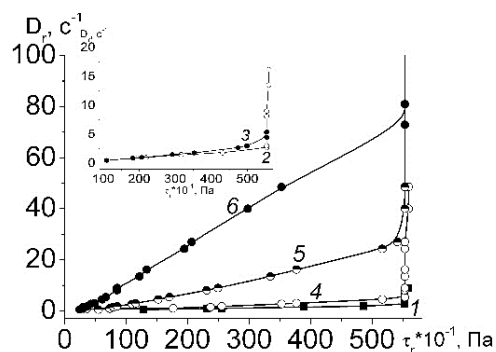


Рис. 3. Реологические кривые течения олигомера (1) и исследуемых смесей в зависимости от концентрации рапсового масла: 2 – 5%; 3 – 10%; 4 – 15%; 5 – 20%; 6 – 25%

Fig. 3. Rheological flow curves of the oligomer (1) and the under study mixtures depending on the rapeseed oil concentration: 2 – 5%; 3 – 10%; 4 – 15%; 5 – 20%; 6 – 25%

Таблица 2

Структурно-реологические параметры для исследуемых смесей

Table 2. Structural-rheological parameters of the studied mixtures

$C_{\text{масла}}, \%$	$P_{k1}, 10^{-1} \text{ Па}$	$P_m, 10^{-1} \text{ Па}$	P_m/P_{k1}	$\eta_{\max}, \text{ мПа}\cdot\text{с}$	$\eta_{\min}, \text{ мПа}\cdot\text{с}$	$\Delta\eta$
0	127,68	559,36	4,38	25536	6215,11	19321
5	109,44	559,36	5,11	21888	3452,84	18435
10	109,44	553,28	5,06	21888	4245,93	17642
15	24,32	559,36	23	17780	1150,95	16629
20	54,72	559,36	10,22	10944	230,19	10714
25	24,32	553,28	22,75	4864	683,06	4181

Видно, что увеличение концентрации масла практически не влияет на предел прочности системы P_m , однако уменьшение показателя P_{k1} свидетельствует о снижении количества твердообразных структур, при этом отношение пределов прочности

R_m/P_{k1} в основном увеличивается, что приводит к повышению прочности структурных связей и пространственных структур в смесях [18]. Для них с увеличением количества рапсового масла вязкость неразрушенной структуры η_{\max} и аномалия вязкости $\Delta\eta$ снижается в 5 раз, а минимальная пластическая вязкость η_{\min} в 9 раз, что также подтверждает переход исследуемым систем к ньютоновским жидкостям.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования показали, что в исследуемых смесях, образуемых олигомером и пластификатором (концентрация 5 - 25 масс. %), происходят межмолекулярные взаимодействия между функциональными группами рапсового масла и эпоксидно-дианового олигомера. Установлено, что наиболее заметные изменения на ИК спектре смеси происходят в области ($3700-3100\text{ см}^{-1}$) валентных колебаний ОН-групп, при этом практически не меняется положение и интенсивность полос поглощения в оксирановом цикле при волновых числах 1247 см^{-1} , 915 см^{-1} и 832 см^{-1} , характеризующих колебания для $\nu_{\text{as}}\text{C}-\text{O}-\text{C}$, $\delta\text{C}-\text{O}$ и $\nu_{\text{s}}\text{C}-\text{O}-\text{C}$ групп соответственно.

Максимальная нейтрализация карбоновых кислот при взаимодействии с олигомером и раствором титранта наблюдается при 5% рапсового масла, так как кислотное число и кислотность для смесей уменьшаются в 3 и 2,5 раза, при дальней-

шем увеличении концентрации масла проявляется кумулятивный эффект и данные показатели возрастают. С увеличением концентрации масла происходит уменьшение вязкости для исследуемых смесей, изменяется характер течения и переход от не-ньютоновских псевдопластичных систем до ньютоновских жидкостей, для которых вязкость линейно зависит от скорости сдвига. Полученные научные знания о физико-химических свойствах эпоксидно-дианового олигомера, пластифицированного растительным маслом, использованы авторами для разработки составов водно-дисперсионных эмульсий для пропитывания кордового текстильного материала, а также для получения композиционных материалов на основе водных дисперсий нефтяного битума и эпоксидно-дианового олигомера.

БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках проекта ГПНИ задание 2.1.3 (№ гос. регистрации 20210118, 2021-2025 гг.).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The work was carried out within the framework of the exercise 2.1.3 of the State scientific research program (state registration number 20210118, 2021-2025).

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Мостовой А.С.** Рецептурная модификация эпоксидных смол с использованием новых высокоэффективных пластификаторов. *Современ. наукоемк. технологии*. 2015. № 7. С. 66-70.
2. **Fernandes F.C., Lehane D., Kirwan K., Coles S.R.** Epoxy resin blends and composites from waste vegetable oil. *Eur. Polym. J.* 2017. V. 89. P. 449-460. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2017.02.005.
3. **Agbo Ph., Mali A., Deng D., Zhang L.** Bio-oil-based epoxy resins from thermochemical processing of sustainable resources: a short review. *J. Compos. Sci.* 2023. V. 7. P. 374. DOI: 10.3390/jcs7090374.
4. **Fernandes F.C., Kirwan K., Wilson P.R., Coles S.R.** Sustainable alternative composites using waste vegetable oil based resins. *J. Polym. Environ.* 2019. V. 27. P. 2464-2477. DOI: 10.1007/s10924-019-01534-8.
5. **Rohani M., Abdul R.R., Rohah A.M., Siti N.H.B.M.** Vegetable oil-based epoxy resins and their composites with bio-based hardener: a short review. *Polym-plast Tech. Mater.* 2019. V. 58. N 4. P. 1-16. DOI: 10.1080/25740881.2018.1563119.
6. **Starokadomsky D., Pluzhnik P., Reshetnyk M.** Effect of diluting epoxy resin with vegetable oils on mechanical and adhesive properties of epoxypolymer biocomposites. *Bio-med. J. Sci. Tech. Res.* 2024. V. 56. N 4. P. 48327-48333. DOI: 10.26717/BJSTR.2024.56.008886.
7. **Devansh, Pranit P., Dipak V.P.** Oil-based epoxy and their composites: a sustainable alternative to traditional epoxy.

REFERENCES

1. **Mostovoy A.S.** Recipe modification of epoxy resins using new highly effective plasticizers. *Sovremen. Naukoemk. Tekhnol.* 2015. N 7. P. 66-70 (in Russian).
2. **Fernandes F.C., Lehane D., Kirwan K., Coles S.R.** Epoxy resin blends and composites from waste vegetable oil. *Eur. Polym. J.* 2017. V. 89. P. 449-460. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2017.02.005.
3. **Agbo Ph., Mali A., Deng D., Zhang L.** Bio-oil-based epoxy resins from thermochemical processing of sustainable resources: a short review. *J. Compos. Sci.* 2023. V. 7. P. 374. DOI: 10.3390/jcs7090374.
4. **Fernandes F.C., Kirwan K., Wilson P.R., Coles S.R.** Sustainable alternative composites using waste vegetable oil based resins. *J. Polym. Environ.* 2019. V. 27. P. 2464-2477. DOI: 10.1007/s10924-019-01534-8.
5. **Rohani M., Abdul R.R., Rohah A.M., Siti N.H.B.M.** Vegetable oil-based epoxy resins and their composites with bio-based hardener: a short review. *Polym-plast Tech. Mater.* 2019. V. 58. N 4. P. 1-16. DOI: 10.1080/25740881.2018.1563119.
6. **Starokadomsky D., Pluzhnik P., Reshetnyk M.** Effect of diluting epoxy resin with vegetable oils on mechanical and adhesive properties of epoxypolymer biocomposites. *Bio-med. J. Sci. Tech. Res.* 2024. V. 56. N 4. P. 48327-48333. DOI: 10.26717/BJSTR.2024.56.008886.
7. **Devansh, Pranit P., Dipak V.P.** Oil-based epoxy and their composites: a sustainable alternative to traditional epoxy.

- J. Appl. Polym. Sci.* 2024. V. 141. P. e55560. P. 1- 23. DOI: 10.1002/app.55560.
8. Ткачук А.И., Любимова А.С., Кузнецова П.А. Перспективы развития эпоксидных смол на растительной основе (обзор). *Тр. ВИАМ*. 2022. Т. 114. № 8. С. 49-64. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-49-64.
9. Podara Ch., Termine S., Modestou M., Semitekolos D., Tsirogiannis Ch., Karamitrou M., Trompeta A., Milickovic T.K., Charitidis C. Recent trends of recycling and upcycling of polymers and composites: a comprehensive review. *Recycling*. 2024. N 9. P. 37. DOI: 10.3390/recycling9030037.
10. Cicala G., La Rosa D., Musarra M., Saccullo G., Banatao R., Pastine S. Recyclable epoxy resins: an example of green approach for advanced composite applications. VIII Int. conf. "Times of polymers and composites". *AIP Conf. Proc.* 2016. V. 1736. N 1. P. 020027. DOI: 10.1063/1.4949602.
11. Готтлиб Е.М., Вдовина Т.В., Ямалеева Е.С. Повышение биоразлагаемости эпоксидных материалов за счет модификации растительными маслами и их кислородсодержащими производными. *Изв. вузов. Прикл. химия и биотехнол.* 2020. Т. 10. № 4. С. 700-707. DOI: 10.21285/2227-2925-2020-10-4-700-707.
12. Готтлиб Е.М., Нгуен А., Вдовина Т.В., Ракова О.М., Соколова А.Г. Исследование биоразлагаемости модифицированных растительными маслами эпоксидных покрытий. *Вестн. МГСУ*. 2019. Т. 14. № 12. С. 1572-1583. DOI: 10.22227/1997-0935.2019.12.1572-1583.
13. Данченко Ю.М. Структурирование эпоксидной смолы в присутствии неионогенного поверхностного вещества. *Полимер. и изоляц. матер.* 2017. С. 70-72. <https://www.researchgate.net/publication/355007828>.
14. Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р. Химическая модификация меламиноалкидной и эпоксидной смол. *Полимер. матер. и технол.* 2017. Т. 3. № 1. С. 47-59.
15. Латышев А.В., Братасюк Н.А., Зуев В.В. Модификация полиуретано-полимочевинных антикоррозионных покрытий эпоксидными смолами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 7. С. 138-151. DOI: 10.6060/ivkkt.20256807.7210.
16. Таныгин А.Ю., Вигродорович В.И., Таныгина Е.Д. Защитная эффективность рапсового масла и продуктов его рафинирования в условиях атмосферной коррозии. *Химия растит. сырья*. 2009. № 1. С. 153-160.
17. Опанасенко О.Н., Яковец Н.В., Островская Е.Ф., Козинцев С.И. Регулирование коллоидно-химических свойств водных дисперсий эпоксидной смолы. *Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук*. 2011. № 1. С. 12-16.
18. Яковец Н.В., Крутько Н.П. Влияние растительного пластификатора на свойства эпоксидно-дианового олигомера. Мат. Межд. научн.-практ. конф. им. Д.И. Менделеева. Сб. ст. Тюмень: ТИУ. 2023. Т. 1. С. 397-400.
19. Полунин С.В., Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Лукашов Н.И., Мжачих И.Е., Крючков И.А. Исследование свойств эпоксидных полимеров, модифицированных термопластами. *Пласт. массы*. 2022. № 9-10. С. 14-16. DOI: 10.35164/0554-2901-2022-9-10-14-16.
20. Мустафа Л.М., Исмаилов М.Б., Ермаханова А.М., Санин А.Ф. Исследование влияния пластификаторов и термопластов на механические свойства эпоксидной смолы и углепластика (обзор). *Комплекс. использ. минерал. сырья*. 2019. № 4 (311). С. 48-56. DOI: 10.31643/2019/6445.37.
21. Атамас К.А., Кербер М.Л., Полунин С.В., Морозова П.А., Хохлова Е.В. Влияние химической природы термопластичного модификатора на термодформационные свойства эпоксидного полимера на основе ЭД-20. *Усп. в химии и хим. технологии*. 2023. Т. 37. № 6 (268). С. 13-15. *J. Appl. Polym. Sci.* 2024. V. 141. P. e55560. P. 1- 23. DOI: 10.1002/app.55560.
8. Tkachuk A.I., Lyubimova A.S., Kuznetsova P.A. Opportunities of the development of plant-based epoxy resins (review). *Tr. VIAM*. 2022. V. 114. N 8. P. 49-64 (in Russian). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-49-64.
9. Podara Ch., Termine S., Modestou M., Semitekolos D., Tsirogiannis Ch., Karamitrou M., Trompeta A., Milickovic T.K., Charitidis C. Recent trends of recycling and upcycling of polymers and composites: a comprehensive review. *Recycling*. 2024. N 9. P. 37. DOI: 10.3390/recycling9030037.
10. Cicala G., La Rosa D., Musarra M., Saccullo G., Banatao R., Pastine S. Recyclable epoxy resins: an example of green approach for advanced composite applications. VIII Int. conf. "Times of polymers and composites". *AIP Conf. Proc.* 2016. V. 1736. N 1. P. 020027. DOI: 10.1063/1.4949602.
11. Gottlib E.M., Vdovina T.V., Yamaleeva E.S. Increasing the biodegradability of epoxy materials by means of vegetable oils and their oxygenated derivatives. *Izv. vuzov. Prikl. Khim. Biotekhnol.* 2020. V. 10. N 4. P. 700-707 (in Russian). DOI: 10.21285/2227-2925-2020-10-4-700-707.
12. Gottlib E.M., Nguyen A., Vdovina T.V., Rakova O.M., Sokolova A.G. Study of biodegradability of the vegetable oil modified epoxy coatings. *Vestn. MGSU*. 2019. V. 14. N 12. P. 1572-1583 (in Russian). DOI: 10.22227/1997-0935.2019.12.1572-1583.
13. Danchenko Yu.M. Structuring of epoxy resin in the presence of a non-inogeneous surface-active substance. *Polimer. Izolyats. Mater.* 2017. P. 70-72 (in Russian).
14. Krut'ko E.T., Prokopchuk N.R. Melaminealkide and epoxy resins chemical modification. *Polimer. Mater. Tekhnol.* 2017. V. 3. N 1. P. 47-59 (in Russian).
15. Latyshev A.V., Bratasyuk N.A., Zuev V.V. Modification of polyurethane-polyurea anti-corrosion coatings with epoxy resins. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 7. P. 138-151 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20256807.7210.
16. Tanygin A.Yu., Vigradorovich V.I., Tanygina E.D. Protective effectiveness of rapeseed oil and its refining products under conditions of atmospheric corrosion. *Khimiya Rastit. Syr'ya*. 2009. N 1. P. 153-160 (in Russian).
17. Opanasenko O.N., Yakavets N.V., Ostrovskaya E.F., Kozintsev S.I. Regulation of colloidal chemical properties of aqueous epoxy resin dispersions. *Izv. Nats. akad. navuk Belarusi. Ser. khim. navuk*. 2011. N 1. P. 12-16 (in Russian).
18. Yakavets N.V., Krut'ko N.P. Influence of plant plasticizer on the properties of epoxy-diane oligomer. Mat. Int. scientific-practical conf. of D.I. Mendeleev. Collection of articles. Tyumen: TIU. 2023. V. 1. P. 397-400 (in Russian).
19. Polunin S.V., Gorbunova I.Yu., Kerber M.L., Lukashov N.I., Mzhachikh I.E., Kryuchkov I.A. Investigation of the properties of epoxy polymers modified with thermoplastics. *Plast. Massy*. 2022. N 9-10. P. 14-16 (in Russian). DOI: 10.35164/0554-2901-2022-9-10-14-16.
20. Mustafa L.M., Ismailov M.B., Yermakhanova A.M., Sanin A.F. Study of the effect of plasticizers and thermoplastics on the mechanical properties of epoxy and carbon fiber reinforced plastic (review). *Kompleks. Ispol'z. Mineral. Syr'ya*. 2019. N 4 (311). P. 48-56 (in Russian). DOI: 10.31643/2019/6445.37.
21. Atamas K.A., Kerber M.L., Polunin S.V., Morozova P.A., Khokhlova E.V. Influence of the chemical nature of the thermoplastic modifier on the thermal deformation properties of an ED-20-based epoxy polymer. *Usp. Khim. Khim. Tekhnol.* 2023. V. 37. N 6 (268). P. 13-15 (in Russian).

22. Рустамов У.И., Аташов А.Ш., Мухамедгалиев Б.А. Разработка технологии модификации эпоксидной смолы ЭД-20. *Хим. пром-сть*. 2018. Т. 95. № 4. С. 188-192.
23. Мостовой А.С. Модифицирование эпоксидных полимерных материалов олеиновой кислотой. *Перспектив. матер.* 2015. № 4. С. 33-37.
24. Готлиб Е.М., Ань Н., Соколова А.Г. Модификация эпоксидных полимеров циклокарбонатами эпоксидированных растительных масел. *Вестн. МГСУ*. 2018. Т. 13. № 12. С. 1491-1498. DOI: 10.22227/1997-0935.2018.12.1491-1498.
25. Нгуен А., Готлиб Е.М., Милославский Д.Г., Ахмедьянова Р.А. Модификация эпоксидных композиций маслом каучукового дерева. *Вестн. технол. ун-та*. 2017. Т. 20. № 23. С. 10-12.
26. Cheng Y., Zhang Q., Fang Ch., Chen J., Su J., Xu K., Ai L., Liu D. Preparation, structure, and properties of surface modified graphene / epoxy resin composites for potential application in conductive ink. *Coatings*. 2018. N 8. P. 387. DOI: 10.3390/coatings8110387.
27. Zhang Zh., Zhang W., Li D., Sun Y., Wang Zh., Hou Ch., Chen L., Cao Y., Liu Y. Mechanical and anticorrosive properties of graphene / epoxy resin composites coating prepared by in-situ method. *Int. J. Mol. Sci.* 2015. V. 16. P. 2239-2251. DOI: 10.3390/ijms16012239.
28. Васинкина Е.Ю., Калганова С.Г., Кадыкова Ю.А., Левкина Н.Л. Исследование свойств СВЧ модифицированных эпоксизалятопластиков. *Росс. хим. журн.* 2023. Т. 67. № 1. С. 43-48. DOI: 10.6060/rcj.2023671.6.
29. Сакошев З.Г., Блазнов А.Н. Исследование реологических и физико-механических свойств эпоксидных систем с отвердителями разной природы. *Пласт. массы*. 2022. № 9-10. С. 7-9. DOI: 10.35164/0554-2901-2022-9-10-7-9.
30. Бабин А.Н., Гусева М.А., Гребенева Т.А., Ткачук А.И. Исследование реологических и структурных характеристик эпоксидных связующих, модифицированных полиизоцианатом. *Тр. ВИАМ*. 2016. № 1. С. 90-98. DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-1-90-98.
31. Pavlukovich N., Leshtaev A., Buryakov v., Polikarpova I., Orlov M., Storozhuk I., Nelyub V., Borodulin A. Rheological research of the curing processes of the epoxy-amine compositions based on ED-20 resin. *E3S Web Conf.* 2023. V. 376. N 01016. P. 1-6. DOI: 10.1051/e3sconf/202337601016.
32. Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А., Глазков С.С., Хорохордин А.М., Губин А.С. Контроль отверждения эпоксидной смолы по содержанию свободного бисфенола А методом ТСХ. *Аналитика и контроль*. 2017. Т. 21. № 2. С. 135-143. DOI: 10.15826/analitika.2017.21.2.004.
33. Кнерельман Е.И., Яруллин Р.С., Давыдова Г.И., Старцева Г.П., Чуркина В.Я., Матковский П.Е., Алдошин С.М. Сравнительные особенности инфракрасных спектров C₁₈-карбоновых кислот, их метиловых эфиров (биодизеля) и триглицеридов (растительных масел). *Вестн. Казан. технол. ун-та*. 2008. № 6. С. 68-78.
34. Березин К.В., Дворецкий К.Н., Чернавина М.Л., Новоселова А.В., Нечаев В.В., Лихтер А.М., Шагаутдинова И.Т., Смирнов В.В., Антонова Е.М., Гречухина О.Н. Применение ИК спектроскопии и метода теории функционала плотности для оценки относительного содержания триглицеридов олеиновой и линолевой кислот в смеси оливкового масла и масла семян подсолнечника. *Оптика и спектроскопия*. 2019. Т. 127. Вып. 6. С. 883-889. DOI: 10.1134/S0030400X1912004X.
35. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова. 2012. 54 с.
22. Rustamov U.I., Atashov A.Sh., Mukhamedgaliev B.A. Development of technology for modification of epoxy resin ED-20. *Khim. Prom-st.* 2018. V. 95. N 4. P. 188-192 (in Russian).
23. Mostovoy A.S. Possibility of oleic acid use as effective plasticizer for epoxy polymers. *Perspektiv. Mater.* 2015. N 4. P. 33-37 (in Russian).
24. Godlib E.M., Anh N., Sokolova A.G. Modifying epoxy polymers by cyclic carbonates of epoxidated plant oils. *Vestn. MGSU*. 2018. V. 13. N 12. P. 1491-1498 (in Russian). DOI: 10.22227/1997-0935.2018.12.1491-1498.
25. Nguyen A., Gotlib E.M., Miloslavsky D.G., Akhmedyanova R.A. Modification of epoxy compositions with rubber tree oil. *Vestn. Tekhnol. Univ.* 2017. V. 20. N 23. P. 10-12 (in Russian).
26. Cheng Y., Zhang Q., Fang Ch., Chen J., Su J., Xu K., Ai L., Liu D. Preparation, structure, and properties of surface modified graphene / epoxy resin composites for potential application in conductive ink. *Coatings*. 2018. N 8. P. 387. DOI: 10.3390/coatings8110387.
27. Zhang Zh., Zhang W., Li D., Sun Y., Wang Zh., Hou Ch., Chen L., Cao Y., Liu Y. Mechanical and anticorrosive properties of graphene / epoxy resin composites coating prepared by in-situ method. *Int. J. Mol. Sci.* 2015. V. 16. P. 2239-2251. DOI: 10.3390/ijms16012239.
28. Vasinkina E.Yu., Kalganova S.G., Kadykova Yu.A., Levkina N.L. Study of the properties of microwave modified epoxy basalt plastics. *Ross. Khim. Zhurn.* 2023. V. 67. N 1. P. 43-48 (in Russian). DOI: 10.6060/rcj.2023671.6.
29. Sakoshev Z.G., Blaznov A.N. Study of the rheological and physical-mechanical properties of epoxy systems with curing agents of different nature. *Plast. Massy*. 2022. N 9-10. P. 7-9 (in Russian). DOI: 10.35164/0554-2901-2022-9-10-7-9.
30. Babin A.N., Guseva M.A., Grebeneva T.A., Tkachuk A.I. Study of the rheological and structural characteristics of epoxy binders modified with polyisocyanate. *Tr. VIAM*. 2016. N 1. P. 90-98 (in Russian). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-1-90-98.
31. Pavlukovich N., Leshtaev A., Buryakov V., Polikarpova I., Orlov M., Storozhuk I., Nelyub V., Borodulin A. Rheological research of the curing processes of the epoxy-amine compositions based on ED-20 resin. *E3S Web Conf.* 2023. V. 376. N 01016. P. 1-6. DOI: 10.1051/e3sconf/202337601016.
32. Rudakov O.B., Khorokhordina E.A., Glazkov S.S., Khorokhordin A.M., Gubin A.S. Control of the epoxy resin curing process according to the free bisphenol A content by TLC. *Analit. Kontrol'.* 2017. V. 21. N 2. P. 135-143 (in Russian). DOI: 10.15826/analitika.2017.21.2.004.
33. Knerelman E.I., Yarullin R.S., Davydova G.I., Startseva G.P., Churkina V.Ya., Matkovsky P.E., Aldoshin S.M. Comparative features of infrared spectra of C₁₈-carboxylic acids, their methyl esters (biodiesel) and triglycerides (vegetable oils). *Vestn. Kazan. Tekhnol. Univ.* 2008. N 6. P. 68-78 (in Russian).
34. Berezin K.V., Dvoretzky K.N., Chernavina M.L., Novoselova A.V., Nechaev V.V., Likhter A.M., Shagautdinova I.T., Smirnov V.V., Antonova E.M., Grechukhina O.N. Application of IR spectroscopy and density functional theory method to assess the relative content of oleic and linoleic acid triglycerides in a mixture of olive oil and sunflower seed oil. *Optika Spektroskop.* 2019. V. 127. N 6. P. 883-889 (in Russian). DOI: 10.1134/S0030400X1912004X.
35. Tarasevich B.N. IR spectra of the main classes of organic compounds. M.: MGU Lomonosov MSU. 2012. 54 p. (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 04.07.2025

Принята к опубликованию (Accepted) 06.10.2025