

Научная статья

УДК 678.072, 678.078

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-49-64

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ НА РАСТИТЕЛЬНОЙ ОСНОВЕ (обзор)

А.И. Ткачук¹, А.С. Любимова¹, П.А. Кузнецова¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Представлен обзор в области развития эпоксидных смол на растительной основе. Приведены основные типы растительного сырья, перечислены способы получения эпоксидных смол на его основе, выделены общие факторы, влияющие на выход целевого продукта: температура реакции, концентрация и тип органических кислот. Исходя из данных научно-технической литературы, можно сделать вывод, что получение эпоксидных смол на растительной основе станет темой для перспективных исследований и разработок добавок для клеев, красок или композиционных материалов.

Ключевые слова: эпоксидное связующее, термореактивные связующие, биополимеры, «зеленая» химия, растительные масла, жирные кислоты, эпоксидирование двойных связей, глицидирование гидроксильной группы, эпихлоргидрин

Для цитирования: Ткачук А.И., Любимова А.С., Кузнецова П.А. Перспективы развития эпоксидных смол на растительной основе (обзор) // Труды ВИАМ. 2022. № 8 (114). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-49-64.

Scientific article

OPPORTUNITIES OF THE DEVELOPMENT OF PLANT-BASED EPOXY RESINS (review)

A.I. Tkachuk¹, A.S. Lyubimova¹, P.A. Kuznetcova¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. This paper provides an overview of the development of plant-based epoxy resins. The review presents the main types of plant raw materials; the methods of obtaining epoxy resins based on vegetable raw materials are listed; general factors influencing the yield of the target product are identified: reaction temperature, concentration and type of organic acids. Based on the studied literature data, it can be concluded that the production of plant-based epoxy resins will become a topic for promising research and development of additives for adhesives, paints or composite materials in the future.

Keywords: epoxy resins, thermosetting resins, biopolymers, «green» chemistry, vegetable oil, fatty resins, epoxidation of double bonds, glycidation of the hydroxyl group, epichlorohydrin

For citation: Tkachuk A.I., Lyubimova A.S., Kuznetcova P.A. Opportunities of the development of plant-based epoxy resins (review). *Trudy VIAM*, 2022, no. 8 (114), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-49-64.

Введение

По итогам второго десятилетия XXI в. мировой рынок эпоксидных смол превысил 3500 килотонн, и, по прогнозам экспертов, в ближайшие пять лет будет показывать ежегодный среднегодовой темп роста $>6\%$. Максимальный объем потребления эпоксидной смолы приходится на отрасль лакокрасочных материалов, в которой ее используют в качестве связующего при нанесении различных покрытий для повышения их долговечности, далее следуют клеи, компаунды и связующие для полимерных композиционных материалов [1–6].

В этой нише рынок эпоксидных смол на биологической основе в 2021 г. оценивался в ~ 25 тыс. тонн, и в течение прогнозируемого периода 2022–2027 гг. среднегодовой темп роста может составить $4,1\%$. Возрастающий импульс рынка эпоксидных смол на биологической основе можно объяснить такими факторами, как повышение стоимости и истощение запасов полезных ископаемых (нефти, угля и др.). Использование при синтезе методов «зеленой» химии позволяет снизить количество затрачиваемой энергии, производить менее опасные побочные продукты и исключить использование летучих реактивных разбавителей, тем самым уменьшив выбросы парниковых газов при производстве смол до 50% . Кроме того, применение новых поколений эпоксидных смол снижает негативное воздействие на окружающую среду благодаря замене части нефтехимических продуктов, которые используют для производства 75% эпоксидных смол в мире, на возобновляемые материалы на биологической основе. Следует отметить, что проблема утилизации после завершения срока эксплуатации является особенно актуальной для изделий из эпоксидных смол ввиду микробиологической стойкости данного типа полимеров. Повышения степени биоразлагаемости эпоксидных материалов можно достигнуть за счет модификации биоразлагаемых природных добавок, способных в определенной степени инициировать распад основного полимера [7–9].

К добавкам, придающим композиционным материалам способность к биоразложению, относятся целлюлоза и ее производные, крахмал, растительные масла, а также отходы растительного производства, которые получают при переработке злаковых культур [10, 11].

Одним из аспектов решения вопросов экологической безопасности является уменьшение объемов «полимерного мусора». Для этого перспективно получение полимерных материалов, сохраняющих свои эксплуатационные характеристики на протяжении всего периода использования, а затем претерпевающих биологические и физико-химические превращения, происходящие под действием факторов окружающей среды и с легкостью включающиеся в процессы метаболизма природных систем.

В настоящее время рынки потребления эпоксидных смол на биологической основе в Северной Америке и Европе являются доминирующими и останутся таковыми. Об этом свидетельствует запрет на использование эпоксидных смол, полученных из продуктов нефтепереработки, в последнее десятилетие в первую очередь в индустрии упаковки, хранения пищевых продуктов и медицинских изделий [12]. Доля китайского рынка потребления также велика и продолжает постоянно увеличиваться благодаря собственной огромной базе красок и покрытий, объем производства которых составляет уже $>30\%$ от общемирового. По данным компании European Coatings на 2019 г., в Китае находится ~ 10000 производителей покрытий с объемом изготовленной краски $\sim 18,6$ млн тонн.

Основные типы растительного сырья для получения эпоксидных смол

В настоящее время основными участниками глобального рынка эпоксидных смол на биологической основе являются компании: Kukdo Chemical (Южная Корея), Supreme Silicones (Индия), Entropy Resins (США), Ecoroxy Coatings (Швейцария), Sicomin Epoxy Systems (Франция), Bitrez Ltd (Великобритания), ALPAS (Италия), Cardolite Corporation (США), Paladin Paints & Chemicals Pvt. Ltd (Индия), Spolchemie (Чехия), ATL Composites (Австралия), Change Climate Pty Ltd (Австралия) и др.

Во втором десятилетии XXI в. эпоксидные смолы на биологической основе уже прочно вошли в состав различных материалов, применяемых в строительной и электронной промышленности в качестве красок, покрытий, клеев-герметиков, пластификаторов, базовых масел, реактивных разбавителей и поверхностно-активных веществ. Они также находят применение: в обрабатывающей промышленности; для получения изделий из стекловолокна, таких как морские суда, резервуары для дождевой воды, электрические платы и т. д.; в качестве гидрофобизаторов, клеев, герметиков и т. д. Таким образом, в связи с широким использованием эпоксидных смол на биологической основе ожидается увеличение их продаж в течение прогнозируемого периода, что несомненно приведет к росту их доли на мировом рынке.

В 2016 г. компания Sicomin (Франция) представила полный ассортимент эпоксидных смол на биологической основе на Международной авиакосмической выставке JEC World. Однако активное внедрение таких смол в сфере конструкционных материалов (клеев, компаундов и эпоксидных связующих) лимитирует их более низкие прочность при растяжении и пластичность по сравнению со смолами на основе ископаемого топлива. Как следствие – использование данных продуктов еще не находит широкого признания во всем мире, где готовы принимать экологически чистые материалы, но не за счет потери их эффективности и производительности. Поэтому мировым компаниям необходимо активнее инвестировать в исследования и разработки новых типов «биоэпоксидных» смол, которые будут обладать потенциалом высокоэффективных продуктов по сравнению с традиционными смолами [13].

В течение последних двух десятилетий получены эпоксидные смолы биологического происхождения с улучшенными механическими свойствами. Такие смолы можно применять в качестве активных разбавителей, пластификаторов и добавок для клеев и лакокрасочных материалов. Например, влияние добавленного эпоксидированного соевого масла на свойства композиции на основе диановой смолы рассмотрено в работе [14]. Свойства полученных композиций представлены в табл. 1.

Таблица 1

Термомеханические свойства композиций на основе диановой смолы и эпоксидированного соевого масла (ЭСМ)

Образец	Температура стеклования, °С	Модуль упругости, МПа	Прочность при изгибе, МПа
Диановая смола	74,8	3021	110
10 % (по массе) ЭСМ	72,3	3234	119
20 % (по массе) ЭСМ	67,0	3090	111
30 % (по массе) ЭСМ	61,9	2910	99
10 % (по массе) модифицированного ЭСМ	75,1	3503	127
20 % (по массе) модифицированного ЭСМ	69,2	3359	123
30 % (по массе) модифицированного ЭСМ	65,0	2979	103

Состав отверждали по двухстадийному механизму. Следует учитывать, что эпоксидные смолы на основе алифатических жирных кислот не могут обладать повышенными теплостойкими характеристиками и обеспечивать высокие показатели прочности, однако введение в полимерную матрицу таких гибких олигомеров позволит создавать материалы, характеризующиеся высокими эластическими свойствами.

Рынок эпоксидных смол на основе биосырья представляет собой относительно новый класс из биоисточников, которые производят путем эпоксидирования возобновляемых прекурсоров: целлюлозы и растительного масла. Сегмент растительного масла доминирует на рынке благодаря его широкой доступности, низкой стоимости и хорошей биоразлагаемости (рис. 1) [15].

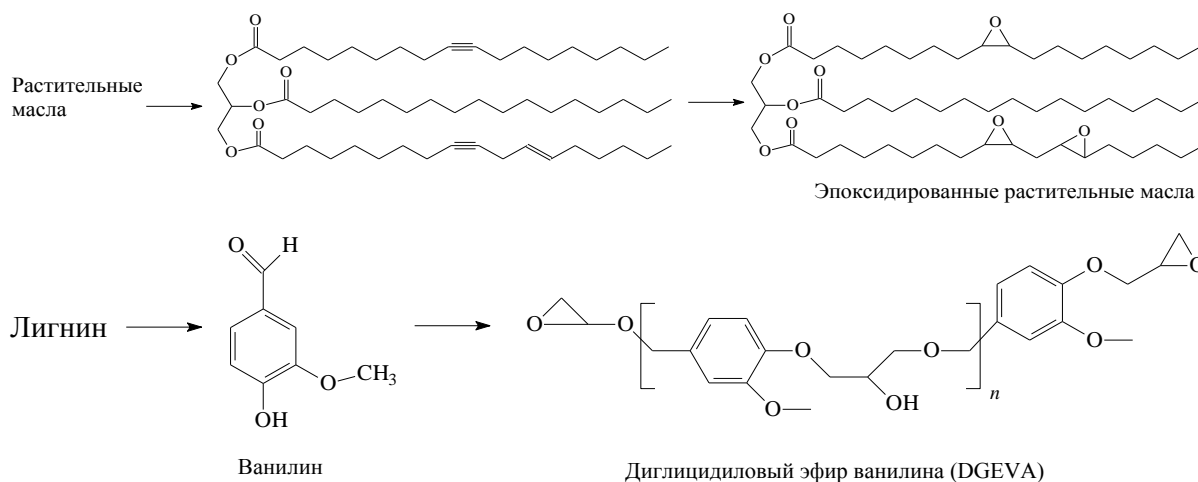


Рис. 1. Строительные блоки на растительной основе для производства термореактивных эпоксидных смол

Жиры и липиды составляют основу любых растительных масел. Растительные масла в свою очередь содержат большое количество ненасыщенных жирных кислот, которые могут быть преобразованы в эпоксидные жирные кислоты (табл. 1) [16]. В составе растительных масел преобладают молекулы триглицеридов [17]. Они могут быть химически модифицированы – например, по реакциям гидролиза или переэтерификации либо путем взаимодействия/модификации ненасыщенных связей, присутствующих в жирных кислотах.

Наиболее востребованными композициями из ненасыщенных жирных кислот для использования в производстве эпоксидов являются олеиновая, линолевая и линоленовая кислоты [18]. Линоленовая кислота содержит три двойные связи, линолевая – две, а олеиновая – одну. Окисление двойных связей в ненасыщенных жирных кислотах позволяет получать эпоксидированные смолы. Эти химические вещества можно легко найти, например, в соевом, льняном, рапсовом, оливковом, кукурузном и подсолнечном масле, а также в масле канолы и каранджи (табл. 2 и 3). Доля соевого масла среди растительных масел – наибольшая. На рынке эпоксидных смол на биологической основе в 2020 г. она составила ~300 млн долл. США [19, 20]. Это можно объяснить его низкой стоимостью и высоким предложением на рынке. Так, в США соевые бобы являются одной из ведущих культур, выращиваемой приблизительно в 100 сортах. Причиной этого является их химический состав: высокое содержание белка (~40 %) и хорошее содержание масла (20 %). Второстепенные компоненты, присутствующие в сое, включают фосфолипиды, неомыляемые вещества,

свободные жирные кислоты и микроэлементы. Следует также отметить, что рафинированное соевое масло содержит >99 % триглицеридов.

Таблица 2

Жирные кислоты, содержащиеся в растительных маслах

Кислота	Формула	Структура
Миристиновая	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH
Пальмитиновая	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH
Пальмитолеиновая	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Стеариновая	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH
Олеиновая	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Линолевая	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CH-CH ₂ -CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Линоленовая	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	CH ₃ CH ₂ CH=CH-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
α-элеостеаровая	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	CH ₃ (CH ₂) ₃ -CH=CH-CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Рицинолевая	C ₁₈ H ₃₃ O ₃	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₂ - $\begin{matrix} \text{CH} \\ \\ \text{OH} \end{matrix}$ -CH ₂ -CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Вернолиевая	C ₁₈ H ₃₂ O ₃	CH ₃ (CH ₂) ₄ $\begin{matrix} \text{CH} \\ \\ \text{O} \end{matrix}$ -CH-CH ₂ -CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Ликановая	C ₁₈ H ₂₈ O ₃	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH=CH-CH=CH-CH=CH(CH ₂) ₄ $\begin{matrix} \text{C} \\ \\ \text{O} \end{matrix}$ -(CH ₂) ₂ COOH

Таблица 3

Содержание жирных кислот в различных растительных маслах

Масло	Доля жирных кислот, входящих в состав масла, % (по массе)
Соевое	12 пальмитиновой, 4 стеариновой, 24 олеиновой, 7 линоленовой, 53 линолевой
Льняное	5 пальмитиновой, 4 стеариновой, 22 олеиновой, 52 линоленовой, 17 линолевой
Оливковое	55–83 олеиновой, 3,5–20 линолевой, 7–21 пальмитиновой
Подсолнечное	6 пальмитиновой, 4 стеариновой, 42 олеиновой, 1 линоленовой, 47 линолевой
Каранджи	5 пальмитиновой, 4 стеариновой, 38 олеиновой
Касторовое	87,5 рицинолевой, 1,5 пальмитиновой, 0,5 стеариновой, 5 олеиновой, 0,5 линоленовой, 4 линолевой
Рапсовое	4 пальмитиновой, 2 стеариновой, 56 олеиновой, 10 линоленовой, 26 линолевой

Другой смолой на биологической основе, успешно применяемой для производства широкого спектра товаров (обувь, очки, сотовые телефоны, автомобильные запчасти и др.), является эпоксицированное касторовое масло [21]. Третья культура для получения эпоксидных смол на биологической основе – льняное масло [22, 23].

В промышленности эпоксицированное соевое и льняное масло преимущественно используют в качестве альтернативного пластификатора и стабилизатора в поливинилхлориде вместо фталатов. Из-за своей потенциальной

токсичности фталаты могут вызывать астму, повреждение эндокринной и нервной системы. Кроме того, переработка вторичных сельскохозяйственных отходов, таких как рисовая солома, обрезки виноградной лозы, кукурузная шелуха, жмых сахарного тростника, канифоли и др., позволяет получать сырье для производства терморезистивных смол.

Методы получения эпоксидных смол на основе растительного сырья

Существует два основных способа получения эпоксидных полимеров – эпокси́рование двойных связей и глициди́рование гидроксильной группы присутствующих в молекулах ненасыщенных жирных кислот [16]. Доля гидроксильных групп и/или двойных связей, содержащихся в конкретном органическом сырье, определяет процесс его переработки. Так, например, эпоксидные мономеры из льняного или пальмового масла синтезируют путем эпокси́рования, тогда как эпоксидные мономеры из касторового масла – путем глициди́рования [24].

Методом глициди́рования остаточных гидроксильных групп европейская компания Specific Polymers синтезировала эпоксидные смолы. Основной темой их исследования является химическая модификация ванилина и флороглюцина. Ванилиновый спирт извлекали из лигнина, а флороглюцин – из водорослей [25, 26]. Оба продукта успешно синтезированы в промышленных масштабах и в настоящее время продаются под торговыми марками SP-9S-5-003 (триглицидиловый эфир флороглюцина) и SP-9S-5-005 (диглицидиловый эфир ванилинового спирта) (рис. 2 и 3).

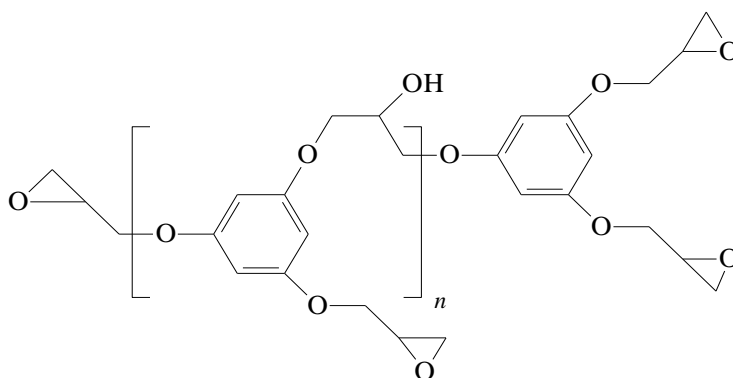


Рис. 2. Триглицидиловый эфир флороглюцина

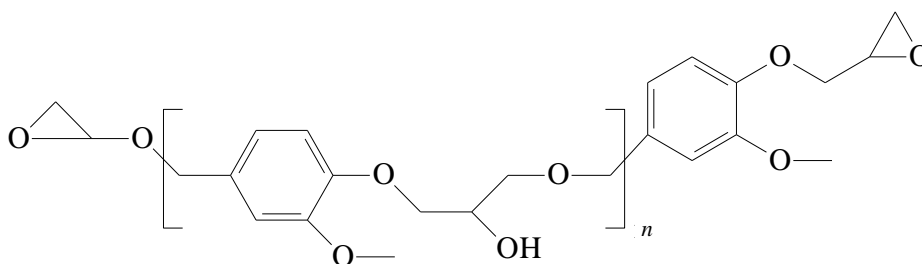


Рис. 3. Диглицидиловый эфир ванилинового спирта

В работе [27] показано, что эпоксидные смолы получены по реакции эпихлоргидрина с соевым маслом, предварительно гидроксильрованным с моно- или диэтиленгликолем соответственно. Таким образом, глицидольные группы образовывались не только на основной, но и на боковых цепях, что, по мнению

польских ученых, позволяет получать материалы на их основе с более низким водопоглощением и повышенными термической стабильностью и прочностью.

В частности, при производстве эпихлоргидрина, полученного из пропилена, стали использовать глицерин – основной побочный продукт в биодизельной промышленности. Эпихлоргидрин – традиционное химическое вещество на основе ископаемого сырья для промышленных целей, используемое в мировом масштабе в производственных процессах, включая получение эпоксидных смол и полимеров. Рынок эпихлоргидрина составляет ~2 млн тонн в год [28]. Технологическая схема его получения состоит из очистки глицерина, его реакции с соляной кислотой и конечной реакции с NaOH (рис. 4). Обе реакции являются сложными равновесными и требуют строгого контроля pH реакционной среды, количества неполярных растворителей, кислот и катализатора, который наиболее важен для выхода целевого продукта и регулирования доли побочных продуктов реакции. Применение, например, силиката титана в качестве катализатора в процессе приводит к протеканию нежелательных реакций – гидролиза и повторного окисления эпихлоргидрина, а также реакции эпихлоргидрина со спиртом [29–32].

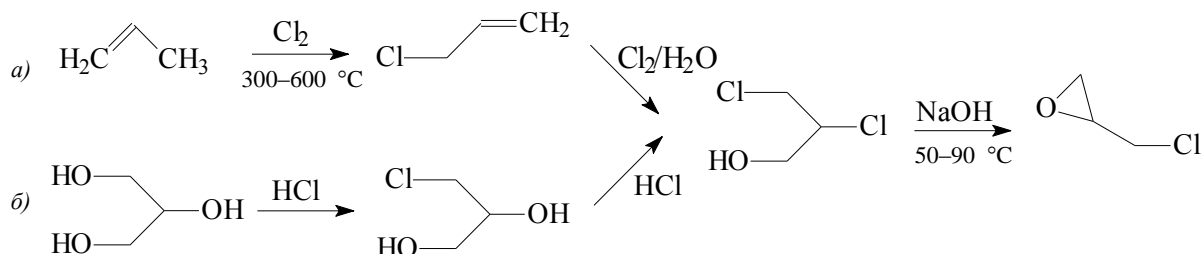


Рис. 4. Традиционная многостадийная реакция получения эпихлоргидрина (а) и процесс синтеза глицерина в эпихлоргидрин (б)

В России АО «ГК «Титан» в конце 2021 г. подтвердило намерение продолжить развитие планов по организации и производству крупного комплекса, включающего производство эпихлоргидрина, мощностью >50 тыс. тонн в год с установкой электролиза хлорида натрия. «В отличие от прежней, устаревшей схемы получения эпихлоргидрина из пропилена будет использована технология получения этого вещества из глицерина. Это поможет нам вовлечь в производство возобновляемые источники сырья – масличные культуры», – сообщил председатель совета директоров М.А. Сутягинский.

В настоящее время различают два вида эпоксирирования растительного сырья – химическое и химико-ферментативное.

Химическое эпоксирирование растительных масел – это процесс присоединения одного атома кислорода к двойной связи (C=C) в молекуле ненасыщенной жирной кислоты с использованием химических окислителей, в качестве которых обычно используют перкарбонные кислоты, неорганические и органические пероксиды (рис. 5). В зависимости от типа исходного сырья индивидуально подбирают дополнительные условия реакции (температуру, растворитель, гомогенный или гетерогенный катализатор и др.). Глубину протекания реакции эпоксирирования контролируют напрямую и косвенно через содержание кислорода в оксиране и/или йодное число соответственно.

В свою очередь, среди методов химического эпоксирирования можно выделить традиционное эпоксирирование (реакция открыта в 1909 г. российским химиком-органиком Н.А. Прилежаевым), эпоксирирование кислотными ионообменными смолами и катализируемое металлами эпоксирирование [17, 15].

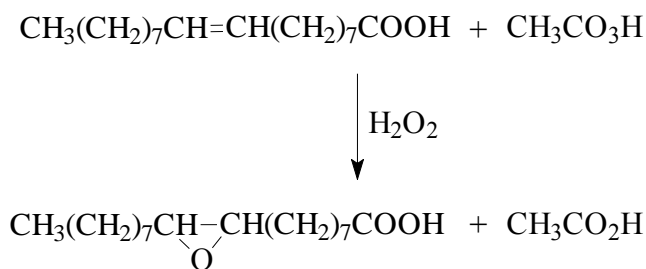
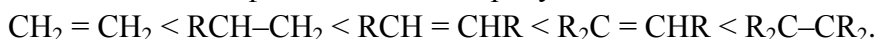


Рис. 5. Схема эпексидирования олеиновой кислоты

Первый процесс называется эпексидированием по Прилежаеву. Реакцию проводят в инертных растворителях (гексане, бензоле, метиленхлориде, хлороформе, тетрагхлорметане и др.) при температурах от -10 до $+60$ °С в присутствии сильных минеральных кислот (соляной, азотной, фосфорной и серной), которые выступают в качестве катализатора реакций с выходом продукта реакции 60–80 %. Реакционная способность непредельных соединений в реакции с надкислотами определяется их химическим строением, и прежде всего природой заместителя при двойной связи. Наличие электронодонорных алкильных групп заметно ускоряет реакцию. Реакционная способность замещенных олефинов меняется в ряду



Электроноакцепторные заместители, наоборот, замедляют реакцию.

Однако данный процесс не обладает селективностью по отношению к эпексидам из-за присутствия в смеси гомогенного катализатора, что приводит к такой проблеме, как отделение конечных продуктов от кислых побочных [14].

Вторая технология основана на применении металлических катализаторов – серебра, титана, вольфрама, рения, молибдена, нитрила и др. Так, широко используется в данной технологии реакция окисления этилена кислородом воздуха на серебряном катализаторе при температуре 250–300 °С с образованием эпексидэтана (этиленоксида), который является основой для лаков и красок при синтезе эпексидных смол (рис. 6). Мировое производство этиленоксида составляет 5 млн тонн в год.

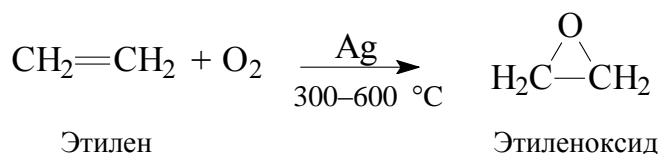


Рис. 6. Схема производства этиленоксида

Однако использование металлического серебра в качестве катализатора в процессе эпексидирования также нецелесообразно, поскольку оно работает только с простыми этиленовыми субстратами [33].

Недостатками данной технологии является необходимость постоянно поддерживать чистоту катализаторов, очищать их от образующихся оксидов и солей, которые являются «каталитическим ядом», кроме того, требуются дополнительные затраты по очистке смол от примесей металла.

Третий метод – эпексидирование кислотными ионообменными смолами, применяемыми в качестве катализатора. С точки зрения технологичности, экологической безопасности и эффективности эпексидирование растительных масел в одну стадию – очень удобный процесс. Эпексидирование проводят пероксикислотой,

генерируемой *in situ* из карбоновой кислоты (муравьиной/уксусной), и перекисью водорода в присутствии кислотного катализатора, широко используемого в промышленности. Однако применение минеральной кислоты в качестве катализатора эпоксицирования неэффективно из-за проблем, связанных с отделением катализатора от продукта реакции. Сделать процесс конкурентоспособным можно при использовании ионообменного катализатора вместо традиционного гомогенного при эпоксицировании непредельных соединений [34–37].

Ионообменные смолы представляют собой твердые полимеры, ограниченно набухающие в растворах электролитов и в органических растворителях. Кислотно-ионообменные смолы являются гетерогенными катализаторами, что позволяет не только проводить высокоселективные реакции эпоксицирования, но и снизить побочные реакции, а также значительно упростить очистку эпоксидных олигомеров [38].

Одной из перспективных промышленно выпускаемых сильнокислотных ионообменных смол является продукция компании Rohm & Hass торговой марки Amberlite IR-120, представляющая собой сульфонированный сополимер стирола и дивинилбензола. С ее использованием в университете Adama Science and Technology (Эфиопия) [37] эпоксицировано верониное масло (рис. 7) с выходом целевого продукта 80 % под действием пероксимуравьиной кислоты, образующейся *in situ* в результате реакции пероксида водорода и муравьиной кислоты.

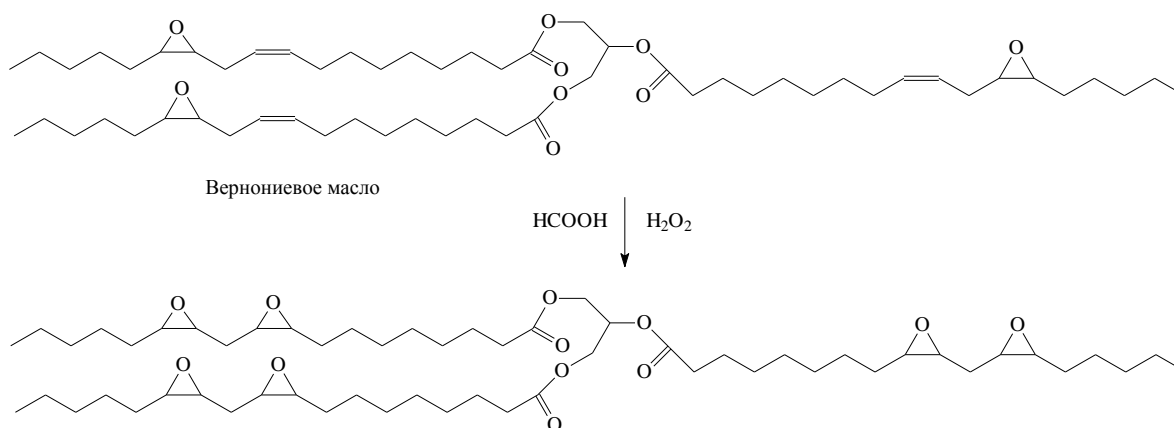


Рис. 7. Эпоксицирование верониного масла под действием кислотной ионообменной смолы

Аналогичные исследования проводили в Индийском институте технологии. Масло канолы, содержащее 60 % олеиновой и 20 % линолевой кислоты, эпоксицировано с 90%-ной конверсией. Реакцию проводили с использованием пероксикислоты, полученной *in situ* из перекиси водорода и карбоновой кислоты (уксусной или муравьиной) на основе ионообменной смолы торговой марки Amberlite IR-120H. При этом катализатор пригоден для повторного использования и демонстрирует незначительную потерю активности [39]. Таким образом, в настоящее время данная техника является наиболее эффективным и экологичным методом эпоксицирования.

Химико-ферментативное эпоксицирование [40, 41] – относительно новая методика, основанная на обработке растительного сырья специально подобранными ферментами (липазами) – например, иммобилизованной липазой *Candida antarctica* Lipase B [18]. Ферментативный подход к синтезу эпоксидных олигомеров является более простой и энергоэффективной альтернативой химическому процессу,

а отсутствие растворителей и хороший выход продукта дополнительно приводят к экономии в процессах разделения продуктов.

Ненасыщенные карбоновые кислоты превращаются в перкарбоновые кислоты под действием иммобилизованной липазы из Novozym 435R, являются только промежуточными продуктами и сами эпоксируются с хорошими выходами и почти без побочных реакций. Установлено, что механизм переноса кислорода – преимущественно межмолекулярный, а образование перкарбоновых кислот протекает по двум различным каталитическим реакциям. При этом молекула липазы стабильна в условиях реакции и может повторно использоваться до 15 раз для производства.

Таким образом, исследователи из Fraunhofer Institute for Microstructure of Materials and Systems (Германия) перешли от химического эпоксирования растительных масел (льняного и эфирного из молдавского змееголова) к процессу на основе ферментов. Ферментирование масла происходит при температуре 40 °С, что позволяет значительно снизить энергозатраты на производстве [42]. Однако, несмотря на более высокую экологичность и отсутствие необходимости в отмывке от примесей солей металлов, данный процесс характеризуется низкой стабильностью липазы в используемых условиях реакции, требует индивидуального подбора ферментов под тип перерабатываемого сырья и в настоящее время по продолжительности технологического процесса и выходу целевого продукта уступает методу ионообменных смол. Так, в работе [43] указано, что данный фермент не подходит для процесса эпоксирования из-за его низкой стабильности при повышенных температурах и высокой концентрации перекиси водорода.

Для всех перечисленных методов химического эпоксирования дополнительно можно выделить общие факторы, влияющие на выход целевого продукта. К ним можно отнести температуру реакции, концентрацию и тип органических кислот (уксусная, муравьиная и бензойная), используемых в водной фазе для взаимодействия с перекисью с образованием пероксикислот, которые, в свою очередь, переходят в органическую фазу и вступают в реакцию с растительным маслом с образованием глицидольных групп. При этом органические кислоты участвуют не только в реакции образования оксиранового кольца, но и выступают в качестве реагента при гидролизе оксиранового кольца [44, 45].

Последним, но не менее важным условием является соотношение «перекись/двойная связь». Наиболее распространенным донором кислорода, используемым в процессе эпоксирования, является перекись водорода – благодаря ее промышленной доступности, стабильности при хранении и работе, а также плохой растворимости в маслах, что снижает затраты на дополнительную очистку эпоксидных олигомеров от перекиси. При этом чаще всего используют данное молярное соотношение, равное 0,8 [46]. Исследования показали, что в жирных кислотах переход ненасыщенных групп в глицидольные возрастает с увеличением концентрации перекиси водорода, однако молярное соотношение «перекись/двойная связь» >2,5 приводит к снижению стабильности образующихся эпоксидных групп. С другой стороны, низкая концентрация перекиси значительно уменьшает скорость реакции эпоксирования двойных связей в жирных кислотах [47].

Заключения

Растительные масла использовали в качестве связующих, клеев или добавок в красках и покрытиях на протяжении многих веков, начиная со времен наскальных рисунков, однако с начала XIX в. они уже не могли обеспечивать возросшие требования к разрабатываемым материалам. Спустя столетие, в новом технологическом укладе,

в первую очередь из-за возросших требований экологической безопасности, ученые вновь стали возвращаться к «истокам зеленой химии». Как показала практика, при использовании инновационных продуктов и сочетаний различного сырья на биологической основе, характеризующегося низкой стоимостью, необходимыми эксплуатационными характеристиками и отвечающего требованиям экологической безопасности, возможно создание новых полимерных материалов, применяемых в различных отраслях жизнедеятельности человека. Использование модифицированного растительного сырья вместо материалов на нефтехимической основе станет темой для перспективных исследований и разработок добавок для клеев, красок или композиционных материалов.

В настоящее время существует несколько технологий получения эпоксидных смол из растительного сырья. К ним относятся ферментативный подход, эпоксидирование по Прилежаеву, эпоксидирование кислотными ионообменными смолами и катализируемое металлами эпоксидирование. Вследствие технологичности, экологической безопасности и эффективности эпоксидирование растительных масел в одну стадию, т. е. пероксикислотой, генерируемой *in situ* из карбоновой кислоты (муравьиной/уксусной), перекисью водорода в присутствии кислотного катализатора, широко используется в промышленности. Однако применение минеральной кислоты в качестве катализатора неэффективно из-за проблем, связанных с его отделением от продукта реакции. Сделать процесс конкурентоспособным можно при использовании ионообменного катализатора вместо традиционного гомогенного при эпоксидировании неперделельных соединений. Применение ферментов также является простой и энергоэффективной альтернативой химическому процессу, а отсутствие растворителей и хороший выход продукта дополнительно приводят к экономии в процессах разделения продуктов. Однако основное ограничение – низкая стабильность липазы в используемых условиях реакции.

Работа выполнена при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Список источников

1. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 2 (51). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
2. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2. № 2. С. 37–42.
3. Kablov E.N., Erofeev V.T., Zotkina M.M., Dergunova A.V., Moiseev V.V., Rimshin V.I. Plasticized epoxy composites for manufacturing of composite reinforcement // Journal of Physics: Conference Series. 2020. Vol. 1687. P. 012031.
4. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П. Термореактивные связующие для полимерных композиционных материалов (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 3 (56). С. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.
5. Валуева М.И., Зеленина И.В., Жаринов М.А., Ахмадиева К.Р. Мировой рынок высокотемпературных полиимидных углепластиков (обзор) // Труды ВИАМ. 2019. № 12 (84). Ст. 08. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 22.04.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-67-79.
6. Каблов Е.Н., Лаптев А.Б., Прокопенко А.Н., Гуляев А.И. Релаксация полимерных композиционных материалов под длительным действием статической нагрузки и климата (обзор). Часть 1. Связующие // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 4 (64). Ст. 08. URL: <http://journal.viam.ru> (дата обращения: 22.04.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-70-80.

7. Готлиб Е.М., Вдовина Т.В., Ямалева Е.С. Повышение биоразлагаемости эпоксидных материалов за счет модификации растительными маслами и их кислородсодержащими производными // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2020. Т. 10. № 4. С. 700–707. DOI: 10.21285/2227-2925-2020-10-4-700-707.
8. Костин А. Биопластики: перспективы в России // Пластикс. 2015. № 3 (143). С. 44–50.
9. Samarth N.B., Mahanwar P.A. Modified Vegetable Oil Based Additives as a Future Polymeric Material – Review // Open Journal of Organic Polymer Materials. 2015. No. 5. P. 1–22. DOI: 10.4236/ojopm.2015.5100.
10. Прохоренко С.В., Иванчева А.Д. Состояние и проблемы утилизации полимерных материалов // Полимеры-деньги. 2007. № 4. С. 27–32.
11. Straathof A.J.J., Vampouli A. Potential of commodity chemicals to become bio-based according to maximum yields and petrochemical prices // Biofuels, Bioproducts and Biorefining. 2017. No. 11 (5). P. 798–810. DOI: 10.1002/bbb.1786.
12. FDA Regulations on Bisphenol A (BPA). Use in Food Contact Application. URL: <https://www.fda.gov/food/food-additives-petitions/bisphenol-bpa-use-food-contact-application#regulations> (дата обращения: 26.04.2022).
13. Wang S., Wong D.S., Jang S., Huang S. Novel plant-wide process design for producing dichlorohydrin by glycerol hydrochlorination // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2017. Vol. 73. P. 50–61. DOI: 10.1016/j.jtice.2016.05.055.
14. Zhu J., Garg A., Mekhissi K., Chandradhekhara K. Curing and mechanical characterization of a soybased epoxy resin system // Journal of Applied Polymer Science. 2004. Vol. 91. No. 6. P. 3513–3518.
15. Tan S.G., Chow W.S. Biobased Epoxidized Vegetable Oils and Its Greener Epoxy Blends: A Review // Polymer-Plastics Technology and Engineering. 2010. Vol. 49. P. 1581–1590.
16. Latif F.E.A., Zainal A.Z., Cardona F. et al. Bio-Resin Production through Ethylene Unsaturated Carbon Using Vegetable Oils // Processes. 2020. No. 8 (1). P. 2–15. DOI: 10.3390/pr8010048.
17. Baroncini E.A., Yadav S.K., Palmese G.R., Stanzione J.F. Recent advances in bio-based epoxy resins and bio-based epoxy curing agents // Journal of Applied Polymer Science. 2016. Vol. 45. P. 133. DOI: 10.1002/app.44103.
18. Salimon J., Haron M.D.J., Jahangirian H. et al. Lipase Epoxidation Optimizing of Jatropha Curcas Oil Using Perlauric Acid // Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures. 2014. Vol. 9. P. 1159–1169.
19. Dodiuk H., Goodman S.H. Handbook of Thermoset Plastics. San Diego: William Andrew, 2014. 768 p.
20. Markets M.A. Epoxidized Soybean Oil Market by Raw Material, by Applications, by End-Use Industry, by Region-Global Trends and Forecast to 2020: Markets and Markets. 2015. URL: <https://www.prnewswire.com/news-releases/epoxidized-soybean-oil-market-by-raw-material-by-application-by-end-use-industry-by-region---global-trends-and-forecasts-to-2020-300142755.html> (дата обращения: 27.04.2022).
21. Thermoplastic composites: recyclable materials. URL: <https://www.arkema.com/en/markets-and-solutions/solutions/biobased> (дата обращения: 27.04.2022).
22. Samper M.D., Petrucci R., Sanchez-Nacher L. et al. New Environmentally friendly composite laminates with epoxidized linseed oil (ELO) and slate fiber fabrics // Composites. Part B: Engineering. 2015. Vol. 71. P. 203–209.
23. Cavusoglu J., Cayli G. Polymerization reactions of epoxidized soybean oil and maleate esters of oil-soluble resoles // Journal of Applied Polymer Science. 2015. Vol. 7. P. 132. DOI: 10.1002/app.41457.
24. Benyahya S., Aouf C., Caillol S. et al. Functionalized green tea tannins as phenolic prepolymers for bio-based epoxy resins // Industrial Crops and Products. 2014. Vol. 53. P. 296–307.
25. Fache M., Boutevin B., Caillol S. Epoxy thermosets from model mixtures of the lignin-to-vanillin process // Green Chemistry. 2016. No. 18. P. 712–725.

26. Ding J., Ur Rahman O., Peng W. et al. A novel hydroxyl epoxy phosphate monomer enhancing the anticorrosive performance of waterborne Graphene/Epoxy coatings // *Applied Surface Science*. 2018. Vol. 427. P. 981–991. DOI: 10.1016/J.APSUSC.2017.08.224.
27. Czub P. Kompozycje epoksydowe z wykorzystaniem modyfikowanych olejów roeliny // *Polimery*. 2008. Vol. 53. P. 182–189.
28. Lari G.M., Pastore G., Mondelli C., Pérez-Ramírez J. Towards sustainable manufacture of epichlorohydrin from glycerol using hydrotalcite-derived basic oxides // *Green Chemistry*. 2018. No. 20 (1). P. 148–159.
29. Wang M., Zhou J., Mao G., Zheng X. Synthesis of TS-1 from an inorganic reactant system and its catalytic properties for allyl chloride epoxidation // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2012. Vol. 51 (39). P. 12730–12738.
30. Almena A., Martín M. Technoeconomic Analysis of the Production of Epichlorohydrin from Glycerol // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2016. Vol. 55 (12). P. 3226–3238.
31. Лукин П.М., Савельев А.Н., Савельев Н.И. Малоотходная технология производства эпихлоргидрина из глицерина // *Экология и промышленность России*. 2016. № 20 (6). С. 8–13. DOI: 10.18412/1816-0395-2016-6-8-13.
32. Дмитриев Г.С., Хаустов Е.Н., Занавескин Л.Н. Синтез эпихлоргидрина из отходов производства биодизеля. URL: <http://refdb.ru/look/1174105-p3.html> (дата обращения: 28.04.2022).
33. Manthey N.W., Cardona F., Aravinthan T. Cure kinetic study of epoxidized hemp oil cured with a multiple catalytic system // *Journal of Applied Polymer Science*. 2012. Vol. 125. P. 511–517.
34. Cai S., Wang L. Epoxidation of Unsaturated Fatty Acid Methyl Esters in the Presence of SO₃H-functional Bronsted Acidic Ionic Liquid as Catalyst // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2011. Vol. 19. P. 57–63.
35. Sinadinovi'c-Fišer S., Jankovi'c M., Borota O.M. Epoxidation of castor oil with peracetic acid formed in situ in the presence of an ion-exchange resin // *Chemical Engineering and Processing*. 2012. Vol. 62. P. 106–113.
36. Leveneur S., Zheng J., Taouk B. et al. Interaction of thermal and kinetic parameters for a liquid-liquid reaction system: Application to vegetable oils epoxidation by peroxy-carboxylic acid // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2014. Vol. 45. P. 1449–1458.
37. Zeleke T.D., Ayana Y.M. Epoxidation of Vernonia Oil in Acidic Ion Exchange Resin // *American Journal of Applied Chemistry*. 2017. No. 5 (1). P. 1–6.
38. Manthey N.W., Cardona F., Aravinthan T. Cure kinetic study of epoxidized hemp oil cured with a multiple catalytic system // *Journal of Applied Polymer Science*. 2012. Vol. 125. P. 511–517.
39. Mungroo R., Pradhan N.C., Goud V., Dalai A.K. Epoxidation of Canola Oil with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Acidic Ion Exchange Resin // *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 2008. Vol. 85 (9). P. 887–896. DOI: 10.1007/s11746-008-1277-z.
40. Abdullah B.M., Salimon J. Epoxidation of Vegetable Oils and Fatty Acids: Catalysts, Methods and Advantages // *Journal of Applied Sciences*. 2010. Vol. 10. P. 1545–1553. DOI: 10.3923/jas.2010.1545.1553.
41. Uyama H., Kuwabara M., Tsujimoto T., Kobayashi S. Enzymatic synthesis and curing of biodegradable epoxide-containing polyesters from renewable resources // *Biomacromolecules*. 2003. Vol. 4 (2). P. 211–215. DOI: 10.1021/bm0256092.
42. Eitner J., Kraft M. Eco-friendly formulations based on vegetable oils. URL: <https://renewable-carbon.eu/news/eco-friendly-formulations-based-on-vegetable-oils> (дата обращения: 28.04.2022).
43. Saurab T., Patnaik M., Bhagt S.L., Renge V.C. Epoxidation of Vegetable Oils: A Review // *International Journal of Emerging Technology and Advanced*. 2011. Vol. 2. P. 491–501.
44. Goud V.V., Dinda S., Paatwardhan A.V., Pradhan N.C. Epoxidation of Jatropha (*Jatropha curcas*) oil by peroxyacids // *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. 2010. Vol. 5. P. 346–354.
45. Mushtaq M., Tan I.B., Devi C. et al. Epoxidation of Fatty Acid Methyl Esters derived from Jatropha oil // *Proceedings of the 2011 National Postgraduate Conference (Kuala Lumpur, Malaysia, 19–20 September 2011)*. Institute of electrical and electronics engineers, 2011. Vol. 11. P. 1–4.

46. Oyama S.T. Mechanisms in Homogeneous and Heterogeneous Epoxidation Catalysis. Blacksburg: Elsevier, 2008. URL: <http://www.elsevier.com> (дата обращения: 29.04.2022).
47. Goud V.V., Patwardhan A.V., Dinda S., Pradhan N.C. Kinetics of epoxidation of jatropa oil with peroxyacetic and peroxyformic acid catalysed by acidic ion exchange resin // Chemical Engineering Science. 2007. Vol. 62. P. 4065–4076.

References

1. Kablov E.N., Startsev V.O. Systematical analysis of the climatic influence on mechanical properties of the polymer composite materials based on domestic and foreign sources (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 2 (51), pp. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
2. Kablov E.N., Chursova L.V., Babin A.N., Mukhametov R.R., Panina N.N. Development of FSUE «VIAM» in the field of melt binders for polymer composite materials. *Polimernye materialy i tehnologii*, 2016, vol. 2, no. 2, pp. 37–42.
3. Kablov E.N., Erofeev V.T., Zotkina M.M., Dergunova A.V., Moiseev V.V., Rimshin V.I. Plasticized epoxy composites for manufacturing of composite reinforcement. *Journal of Physics: Conference Series*, 2020, vol. 1687, p. 012031.
4. Mukhametov R.R., Petrova A.P. Thermosetting binders for polymer composites (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 3 (56), pp. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.
5. Valueva M.I., Zelenina I.V., Zharinov M.A., Akhmadieva K.R. World market of high temperature polyimide carbon plastic (review). *Trudy VIAM*, 2019, no. 12 (84), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 22, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-67-79.
6. Kablov E.N., Laptev A.B., Prokopenko A.N., Gulyaev A.I. Relaxation of polymeric composite materials under the prolonged action of static load and climate (review). Part 1. Binders. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 4 (65), paper no. 08. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: April 22, 2022). DOI: 10.18577/2071-9140-2021-0-4-70-80.
7. Gotlib E.M., Vdovina T.V., Yamaleeva E.S. Increasing the biodegradability of epoxy materials due to modification with vegetable oils and their oxygen-containing derivatives. *Izvestiya vuzov. Prikladnaya khimiya i biotekhnologiya*, 2020, vol. 10, no. 4, pp. 700–707. DOI: 10.21285/2227-2925-2020-10-4-700-707.
8. Kostin A. Bioplastics: prospects in Russia. *Plastiks*, 2015, no. 3 (143), pp. 44–50.
9. Samarth N.B., Mahanwar P.A. Modified Vegetable Oil Based Additives as a Future Polymeric Material – Review. *Open Journal of Organic Polymer Materials*, 2015, no. 5, pp. 1–22. DOI: 10.4236/ojopm.2015.5100.
10. Prokhorenko S.V., Ivancheva A.D. State and problems of utilization of polymeric materials. *Polymers-money*, 2007, no. 4, pp. 27–32.
11. Straathof A.J.J., Bampouli A. Potential of commodity chemicals to become bio-based according to maximum yields and petrochemical prices. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2017, no. 11 (5), pp. 798–810. DOI: 10.1002/bbb.1786.
12. *FDA Regulations on Bisphenol A (BPA). Use in Food Contact Application*. Available at: <https://www.fda.gov/food/food-additives-petitions/bisphenol-bpa-use-food-contact-application#regulations> (accessed: April 26, 2022).
13. Wang S., Wong D.S., Jang S., Huang S. Novel plant-wide process design for producing dichlorohydrin by glycerol hydrochlorination. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, vol. 73, pp. 50–61. DOI: 10.1016/j.jtice.2016.05.055.
14. Zhu J., Garg A., Mekhissi K., Chandradhekhara K. Curing and mechanical characterization of a soybased epoxy resin system. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, vol. 91, no. 6, pp. 3513–3518.
15. Tan S.G., Chow W.S. Biobased Epoxidized Vegetable Oils and Its Greener Epoxy Blends: A Review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2010, vol. 49, pp. 1581–1590.
16. Latif F.E.A., Zainal A.Z., Cardona F. et al. Bio-Resin Production through Ethylene Unsaturated Carbon Using Vegetable Oils. *Processes*, 2020, no. 8 (1), pp. 2–15. DOI: 10.3390/pr8010048.

17. Baroncini E.A., Yadav S.K., Palmese G.R., Stanzione J.F. Recent advances in bio-based epoxy resins and bio-based epoxy curing agents. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, vol. 45, pp. 133. DOI: 10.1002/app.44103.
18. Salimon J., Haron M.D.J., Jahangirian H. et al. Lipase Epoxidation Optimizing of Jatropha Curcas Oil Using Perlauric Acid. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 2014, vol. 9, pp. 1159–1169.
19. Dodiuk H., Goodman S.H. *Handbook of Thermoset Plastics*. San Diego: William Andrew, 2014, 768 p.
20. Markets M.A. *Epoxidized Soybean Oil Market by Raw Material, by Applications, by End-Use Industry, by Region-Global Trends and Forecast to 2020: Markets and Markets*. 2015. Available at: <https://www.prnewswire.com/news-releases/epoxidized-soybean-oil-market-by-raw-material-by-application-by-end-use-industry-by-region---global-trends-and-forecasts-to-2020-300142755.html> (accessed: April 27, 2022).
21. *Thermoplastic composites: recyclable materials*. Available at: <https://www.arkema.com/en/markets-and-solutions/solutions/biobased> (accessed: April 27, 2022).
22. Samper M.D., Petrucci R., Sanchez-Nacher L. et al. New Environmentally friendly composite laminates with epoxidized linseed oil (ELO) and slate fiber fabrics. *Composites. Part B: Engineering*, 2015, vol. 71, pp. 203–209.
23. Cavusoglu J., Cayli G. Polymerization reactions of epoxidized soybean oil and maleate esters of oil-soluble resoles. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, vol. 7, p. 132. DOI: 10.1002/app.41457.
24. Benyahya S., Aouf C., Caillol S. et al. Functionalized green tea tannins as phenolic prepolymers for bio-based epoxy resins. *Industrial Crops and Products*, 2014, vol. 53, pp. 296–307.
25. Fache M., Boutevin B., Caillol S. Epoxy thermosets from model mixtures of the lignin-to-vanillin process. *Green Chemistry*, 2016, no. 18, pp. 712–725.
26. Ding J., Ur Rahman O., Peng W. et al. A novel hydroxyl epoxy phosphate monomer enhancing the anticorrosive performance of waterborne Graphene/Epoxy coatings. *Applied Surface Science*, 2018, vol. 427, pp. 981–991. DOI: 10.1016/J.APSUSC.2017.08.224.
27. Czub P. Kompozycje epoksydowe z wykorzystaniem modyfikowanych olejów roeliny. *Polimery*, 2008, vol. 53, pp. 182–189.
28. Lari G.M., Pastore G., Mondelli C., Pérez-Ramírez J. Towards sustainable manufacture of epichlorohydrin from glycerol using hydrotalcite-derived basic oxides. *Green Chemistry*, 2018, no. 20 (1), pp. 148–159.
29. Wang M., Zhou J., Mao G., Zheng X. Synthesis of TS-1 from an inorganic reactant system and its catalytic properties for allyl chloride epoxidation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, vol. 51 (39), pp. 12730–12738.
30. Almena A., Martín M. Technoeconomic Analysis of the Production of Epichlorohydrin from Glycerol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, vol. 55 (12), pp. 3226–3238.
31. Lukin P.M., Saveliev A.N., Saveliev N.I. Low-waste technology for the production of epichlorohydrin from glycerin. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*, 2016, no. 20 (6), pp. 8–13. DOI: 10.18412/1816-0395-2016-6-8-13.
32. Dmitriev G.S., Khaustov E.N., Zhanaveskin L.N. *Synthesis of epichlorohydrin from biodiesel production waste*. Available at: <http://refdb.ru/look/1174105-p3.html> (accessed: April 28, 2022).
33. Manthey N.W., Cardona F., Aravinthan T. Cure kinetic study of epoxidized hemp oil cured with a multiple catalytic system. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, vol. 125, pp. 511–517.
34. Cai S., Wang L. Epoxidation of Unsaturated Fatty Acid Methyl Esters in the Presence of SO₃H-functional Bronsted Acidic Ionic Liquid as Catalyst. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2011, vol. 19, pp. 57–63.
35. Sinadinovi'c-Fišer S., Jankovi'c M., Borota O.M. Epoxidation of castor oil with peracetic acid formed in situ in the presence of an ion-exchange resin. *Chemical Engineering and Processing*, 2012, vol. 62, pp. 106–113.

36. Levene S., Zheng J., Taouk B. et al. Interaction of thermal and kinetic parameters for a liquid-liquid reaction system: Application to vegetable oils epoxidation by peroxydicarboxylic acid. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014, vol. 45, pp. 1449–1458.
37. Zeleke T.D., Ayana Y.M. Epoxidation of Vernonia Oil in Acidic Ion Exchange Resin. *American Journal of Applied Chemistry*, 2017, no. 5 (1), pp. 1–6.
38. Manthey N.W., Cardona F., Aravinthan T. Cure kinetic study of epoxidized hemp oil cured with a multiple catalytic system. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, vol. 125, pp. 511–517.
39. Mungroo R., Pradhan N.C., Goud V., Dalai A.K. Epoxidation of Canola Oil with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Acidic Ion Exchange Resin. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2008, vol. 85 (9), pp. 887–896. DOI: 10.1007/s11746-008-1277-z.
40. Abdullah B.M., Salimon J. Epoxidation of Vegetable Oils and Fatty Acids: Catalysts, Methods and Advantages. *Journal of Applied Sciences*, 2010, vol. 10, pp. 1545–1553. DOI: 10.3923/jas.2010.1545.1553.
41. Uyama H., Kuwabara M., Tsujimoto T., Kobayashi S. Enzymatic synthesis and curing of biodegradable epoxidecontaining polyesters from renewable resources. *Biomacromolecules*, 2003, vol. 4 (2), pp. 211–215. DOI: 10.1021/bm0256092.
42. Eitner J., Kraft M. *Eco-friendly formulations based on vegetable oils*. Available at: <https://renewable-carbon.eu/news/eco-friendly-formulations-based-on-vegetable-oils> (accessed: April 28, 2022).
43. Saurab T., Patnaik M., Bhagt S.L., Renge V.C. Epoxidation of Vegetable Oils: A Review. *International Journal of Emerging Technology and Advanced*, 2011, vol. 2, pp. 491–501.
44. Goud V.V., Dinda S., Paatwardhan A.V., Pradhan N.C. Epoxidation of Jatropha (*Jatropha curcas*) oil by peroxyacids. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2010, vol. 5, pp. 346–354.
45. Mushtaq M., Tan I.B., Devi C. et al. Epoxidation of Fatty Acid Methyl Esters derived from Jatropha oil. *Proceedings of the 2011 National Postgraduate Conference* (Kuala Lumpur, Malaysia, 19–20 September 2011), 2011, vol. 11, pp. 1–4.
46. Oyama S.T. *Mechanisms in Homogeneous and Heterogeneous Epoxidation Catalysis*. Blacksburg: Elsevier, 2008. Available at: <http://www.elsevier.com> (accessed: April 29, 2022).
47. Goud V.V., Patwardhan A.V., Dinda S., Pradhan N.C. Kinetics of epoxidation of jatropha oil with peroxyacetic and peroxyformic acid catalysed by acidic ion exchange resin. *Chemical Engineering Science*, 2007, vol. 62, pp. 4065–4076.

Информация об авторах

Ткачук Анатолий Иванович, начальник сектора, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Любимова Анастасия Сергеевна, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Кузнецова Полина Андреевна, техник 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Anatoly I. Tkachuk, Head of Sector, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Anastasia S. Lyubimova, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Polina A. Kuznetsova, First Category Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 03.06.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 06.06.2022.

The article was submitted 03.06.2022; approved and accepted for publication after reviewing 06.06.2022.