

ГИДРОФОБНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛАХ

О.В. Баранов^{1,@}, Л.Г. Комарова¹, А.В. Рушевская², В.И. Гомзяк³

¹Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), Москва 119991, Россия

²Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина, Москва 117997, Россия

³МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119454, Россия

@Автор для переписки, e-mail: lab-hetcp@mail.ru

Гидролитической конденсацией октилтриэтоксисилана в растворе этанола при температуре кипения в течение 6 ч синтезирован и охарактеризован методами ЯМР- и ИК-спектроскопии новый гидрофобизатор – тетра(этокси)ди(октил)дисилоксан (ТЭДОДС). На основе этого соединения в мягких условиях путем прямой химической модификации поверхности целлюлозных материалов (тканей различного состава) получены гидрофобные покрытия. Образование модифицированного слоя на поверхности материалов происходит за счет взаимодействия этокси-групп модификатора и гидроксильных групп целлюлозы, с последующей термообработкой для фиксации его на поверхности материалов. Определены оптимальные условия получения покрытий, 8% привеса ТЭДОДС с максимальной гидрофобностью, со значением краевого угла смачивания 135°. Изучены свойства модифицированных целлюлозных материалов (гидрофобность, влагопоглощение и т. п.). Показана эффективность использования тетра(этокси)ди(октил)дисилоксана в качестве гидрофобизатора при его содержании от 1% и относительно малой толщине покрытия – от 2 мкм. Установлено, что гидрофобные покрытия на поверхности целлюлозных материалов незначительно влияют на влаго- и воздухопроницаемость исходных тканей.

Ключевые слова: гидрофобные покрытия, краевой угол смачивания, целлюлозные материалы, влагопоглощение, кремнийорганические соединения.

HYDROPHOBIC COATINGS ON CELLULOSE MATERIALS

O.V. Baranov^{1,@}, L.G. Komarova¹, A.V. Rushevskaya², V.I. Gomzayk³

¹A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences (INEOS RAS), Moscow 119991, Russia

²A.N. Kosygin Russian State University, Moscow 117997, Russia

³MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

@Corresponding author e-mail: lab-hetcp@mail.ru

A new hydrophobizator – tetra(ethoxy)di(octyl)disiloxane (TEDODS) – was synthesized in an ethanol solution at boiling point for 6 hours and characterized by NMR and IR spectroscopy. New hydrophobic coatings based on this compound were obtained under mild conditions by direct chemical modification of the surfaces of the cellulose materials (textile of different composition). The formation of a modified layer on the materials surface occurs due to the interaction of the ethoxy groups of the modifier and the hydroxyl groups of cellulose followed by heat treatment to fix it on the materials surface. The optimal conditions for obtaining the coatings were determined: 8% TEDODS weight gain with maximum hydrophobicity, with a wetting angle of 135°. The properties of the modified cellulose materials were studied (hydrophobicity, moisture absorption, etc.). The efficiency of using tetraethoxydi(octyl)disiloxane as a hydrophobizator when the content from 1% and a relatively small thickness of the coating of 2 microns was shown. It was found that hydrophobic coatings on the surface of cellulosic materials have little effect on moisture absorption and breathability of the original tissue.

Keywords: hydrophobic coatings, contact angle, cellulose materials, moisture absorption, organic siloxane compounds.

Введение

Материалы на основе целлюлозных волокон широко используются в повседневной жизни. Они обладают комплексом ценных свойств, которые необходимы для применения как в быту, так и в специальных отраслях. Это – высокие прочностные характеристики, экологичность, хорошая влаго- и воздухопроницаемость, достаточно высокая тепло- и морозостойкость и др. Однако этих свойств может оказаться недостаточно для использования целлюлозных материалов в ряде областей, таких, как производство современных упаковочных материалов, а также материалов для одежды специального назначения, в том числе непромокаемых, и т. д.

Одним из способов улучшения эксплуатационных характеристик материалов на основе целлюлозных волокон и, таким образом, расширения возможностей их использования является модификация поверхности, что позволяет изменять поверхностные характеристики, создавая микро- и нанослои, при этом не изменяя свойств в массе материала (например, механическую прочность и др.) [1–3]. Важной характеристикой целлюлозных материалов, в том числе тканей, которую можно достичь путем модификации их поверхности, является водо- и маслоотталкивающие свойства, так как именно эти свойства не являются характерными для таких материалов [4–10].

В нашем исследовании модификация материалов на основе целлюлозных волокон проводилась путем создания покрытия на поверхности прямой химической модификацией в мягких условиях с использованием относительно недорогого, доступного и экологичного соединения – тетра(этокси)ди(октил)дисилоксана (ТЭДОДС). Использование этого соединения позволило получить гидрофобные материалы, некоторые свойства которых нами были изучены.

Экспериментальная часть

В работе использовали: октилтриэтоксисилан технический – $C_8H_{17}Si(OC_2H_5)_3$, производство фирмы «Пента Юниор», чистота 98%; АГМ-9 (γ-аминопропилтриэтоксисилан), производство фирмы «Пента 91», предварительно перегнанный при 210–217 °С, чистота 98%; абсолютный этанол (99.5%); текстильные материалы: образец № 1 – ткань хлопковая, бязь (изготовлена на ХБК «Шуйские Ситцы», соответствует ГОСТ 16537-83, состав: 100% хлопок, плотность 145 г/м²); образец № 2 – хлопчатобумажная ткань (производства фирмы «ЕМРА», Швейцария, состав: 20% ацетата целлюлозы и 80% этилцеллюлозы, плотность 100 г/м², волокна линейной плотностью 0.33 текс, удельной поверхностью 4.5 м²/г); образец № 3 – ткань мешочная (мешковина) (производства фирмы «Gamma», Беларусь, соответствует ГОСТ 30090-93, состав: 100% лён, плотность 430±5 г/м²).

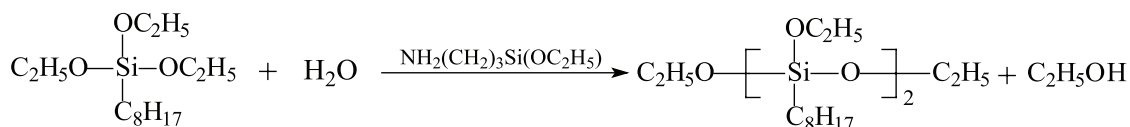
ИК-спектры записывали на ИК-Фурье-спектрометре Vertex 70v (Bruker, Германия). ЯМР-спектры регистрировали на спектрометре Bruker Avance 500 с рабочей частотой 500.13 МГц (Германия). Спектр ЯМР ¹³C записывали в режиме JMODECHO (J-модулированное спиновое эхо), спектр ЯМР ²⁹Si – в режиме IG (inverse gated). Элементный анализ проводили на CHNS-анализаторе Microcube Elementar (Германия).

Краевые углы смачивания (вода) измеряли на тензомере Tracker (Teclis, Франция).

Синтез тетра(этокси)ди(октил)дисилоксана

В круглодонную колбу помещали 50 мл абсолютного этанола, 20 мл (20 г) октилтриэтоксисилана и добавляли 1.17 мл дистиллированной воды и 0.52 мл (0.50 г) АГМ-9. Реакционную смесь кипятили при перемешивании с обратным холодильником, снабженным хлоркальциевой трубкой, в течение 6 ч. Выход 98%; $n_D^{20} = 1.3750$. Найдено для $C_{24}H_{54}Si_2O_5$,

%, С 60.28; Н 11.31; Si 11.29. Вычислено, %: С 59.54; Н 11.05; Si 13.39. ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д., CDCl_3): 0.48 (м, 4Н, 2Si-CH₂); 0.78 (м, 6Н, 2CH₃ октильных заместителей); 1.09 (м, 12Н, 4CH₃ этокси-групп); 1.15 (бр. м, 17Н, Si-CH₂-CH₂-(CH₂)₅-CH₃); 1.29 (м, 4Н, Si-CH₂-CH₂-); 3.68 (м, 4Н, 2Si-O-CH₂). ^{13}C -ЯМР-спектр (δ , м.д., CDCl_3): 10.2 (2С, 2Si-CH₂); 13.8 (2С, CH₂-CH₃ октильных групп); 18.0 (4С, CH₃ этокси-групп); 22.5 (2С), 29.1 (4С), 31.8 (2С), 33.0 (2С) – Si-CH₂-CH₂-(CH₂)₅-CH₃; 22.6 (2С, Si-CH₂-CH₂- октильного заместителя); 57.9 (4С, Si-O-CH₂ октильных групп). ^{29}Si -ЯМР-спектр (δ , м.д., CDCl_3): -45.3. ИК-спектр ТЭДОДС содержит характерные полосы поглощения в области 2927–2854 см⁻¹, что соответствует колебаниям CH₂-групп октильного заместителя, а также полосы поглощения в области 1100–1016 см⁻¹, относящиеся к колебаниям Si–O–Si-группы.



Далее была исследована возможность использования в качестве гидрофобизатора синтезированного ТЭДОДС. Содержание органосилоксанового покрытия на поверхности модифицируемого материала определяли после смачивания, сушки и термообработки по увеличению массы материала, выраженному в процентах от исходной массы материала. Если при однократном смачива-

Тетра(этокси)ди(октил)дисилоксан использовали для получения органосилоксанового покрытия на поверхности исследуемых материалов без выделения из реакционного раствора, предварительно определив его содержание в растворе.

Формирование органосилоксанового покрытия на поверхности модифицируемых материалов, в данном случае тканей, проводили методом смачивания. Процесс осуществляли смачиванием 3%-ным раствором в этаноле ТЭДОДС. Пропитанный материал сушили на воздухе, после чего проводили закрепление модификатора термообработкой в сушильном шкафу при 110 °С в течение 30 мин.

Результаты и их обсуждение

Тетра(этокси)ди(октил)дисилоксан (ТЭДОДС) получали гидролитической конденсацией октилтриэтоксисилана, в соответствии со схемой:

нии, сушке и термообработке целлюлозного материала привес не достигал требуемых значений, то смачивание, сушку и термообработку материала проводили несколько раз и продолжали до тех пор, пока привес не достигал требуемых значений.

Взаимодействие модификатора с целлюлозным материалом можно представить следующей схемой:



В процессе пропитки целлюлозного материала гидрофобизатором и последующего закрепления его на поверхности материала происходит взаимодействие этоксильных групп ТЭДОДС с гидроксильными группами целлюлозы, в результате чего образуется ковалентная связь Si–O–C.

ИК-спектры модифицированного материала содержат характерные полосы поглощения в области 2927–2854 см⁻¹, что соответствует колебаниям CH₂-групп октильного звена, полосы поглощения в области 1100–1016 см⁻¹, относящиеся к колебаниям Si–O–Si и Si–O–C. Подтверждением образования Si–O–C-связи можно считать появление небольшого плеча в области 1090 см⁻¹ (см. спектр 2, рис. 1).

Аналогичные результаты были получены японскими авторами в работах по модификации поверхности целлюлозы фторалкилсиланами [2, 3], где с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) было подтверждено образование

связи Si–O–C, которое происходит в результате взаимодействия алкоксигрупп силанов с НО-группами целлюлозы. Это основной механизм модификации, не исключающий возможности роста силоксановой цепи и образования сетки Si–O–Si.

В экспериментах по модификации целлюлозных материалов использовали ткани разного типа: хлопковую (образец № 1); хлопчатобумажную (образец № 2) и льняную (образец № 3). Для примера на рис. 2 и 3 показано действие гидрофобизатора на образцах 2 и 3. Если при нанесении капли воды на поверхность необработанной ткани происходит ее полное впитывание, то после модификации нанесенная капля сохраняет свою форму (близкую к сферической) в течение достаточно длительного времени.

Изучена зависимость краевого угла смачивания (воды) модифицированного материала от количества ТЭДОДС, нанесенного на поверхность материала. Эта зависимость представлена на рис. 4.

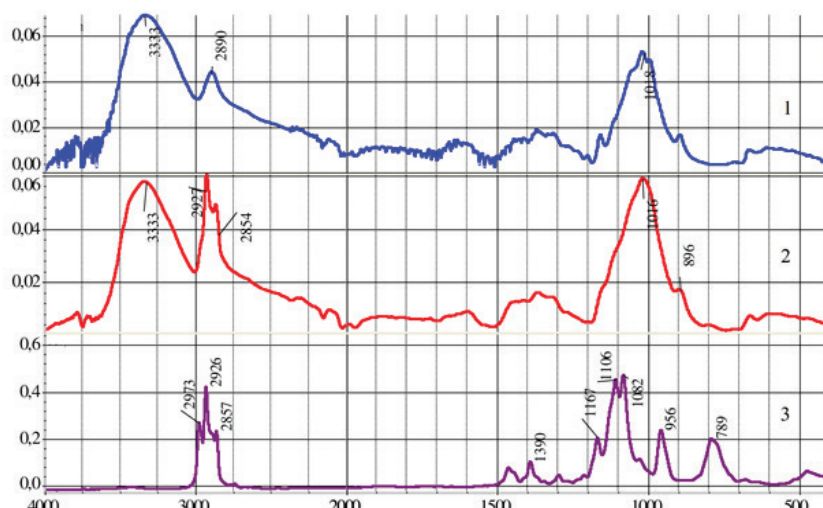


Рис. 1. ИК-спектры: 1 – ткань № 1 необработанная; 2 – ткань № 1, обработанная модификатором; 3 – модификатор тетра(этокси)ди(октил)дисилоксан.

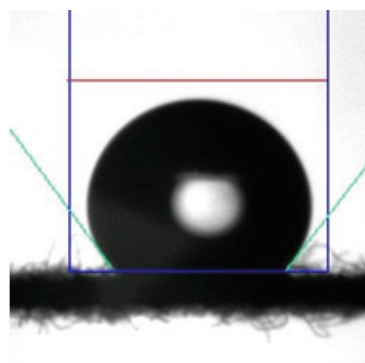


Рис. 2. Фотография хлопчатобумажной ткани № 2 с нанесенными на ее поверхность каплями воды (до и после модификации) и проекция капли на обработанной гидрофобизатором поверхности.

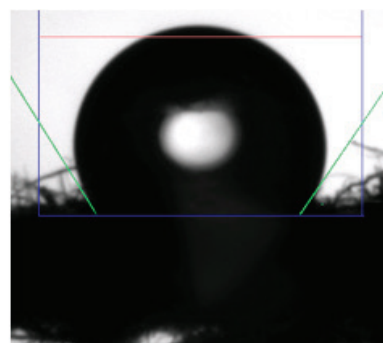


Рис. 3. Фотография льняного материала № 3 с нанесенными на его поверхность каплями воды (до и после модификации) и проекция капли на обработанной гидрофобизатором поверхности.

Из рис. 4 видно, что уже при содержании гидрофобизатора на поверхности материала 1% достигается заметный гидрофобный эффект, дальнейшее увеличение количества гидрофобизатора не столь значительно влияет на величину краевого угла смачивания. При 1%-ном содержании гидрофобизатора толщина привитого слоя составляет всего 1.9 мкм.

В табл. 1 приведены значения краевых углов смачивания для различных образцов тканей при увеличении содержания гидрофобизатора от 1 до 8%.

Следует отметить, что через 3 месяца хранения на воздухе модифицированных материалов, значения краевых углов смачивания водой не меняются. Это является подтверждением сохранения гидрофобных свойств.

Для целлюлозных тканей особенно важно сохранение влаго- и воздухопроницаемости после получения гидрофобных покрытий на их поверхности, поскольку эти свойства являются одним из основных преимуществ целлюлозных волокон перед многими другими материалами.

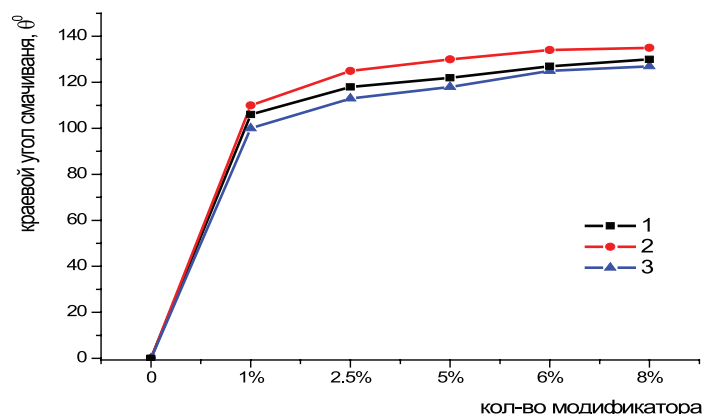


Рис. 4. Зависимость краевого угла смачивания модифицированных текстильных материалов (тканей) от количества модификатора: 1 – хлопковая (№ 1); 2 – хлопчатобумажная (№ 2); 3 – льняная (№ 3).

Таблица 1. Значения краевого угла смачивания (град.) для модифицированных образцов тканей в зависимости от содержания гидрофобизатора

Ткань	Содержание гидрофобизатора			
	0%	1%	6%	8%
Хлопковая (№ 1)	0	106	127	130
Хлопчатобумажная (№ 2)	0	110	134	135
Льняная (№ 3)	0	110	125	127

Чтобы оценить влияние гидрофобизатора на эти характеристики, модифицированные материалы были исследованы на гигроскопичность по методике¹. Результаты этого исследования представлены в табл. 2.

Из данных табл. 2 следует, что в случае хлопковой ткани (образец № 1) гигроскопичность снизилась на 11% (с 5.01 до 4.44%), для хлопчатобумажной ткани (образец № 2) – на 32% (с 20.82 до 14.13%), а в случае льняной мешковины (образец № 3) – на 19.5% (с 11.62 до 9.35%). Воздухопроницаемость, определен-

ная по методике², для модифицированных материалов изменилась незначительно (с 1350 до 1310 дм³/м²·с).

Эти цифры показывают, что модифицированные материалы сохраняют влагопоглощение и воздухопроницаемость, но в результате действия гидрофобизатора эти характеристики уменьшаются. Было показано, что это уменьшение пропорционально содержанию гидрофобизатора в образце, а также зависит от вида и текстуры целлюлозного материала.

Таблица 2. Значения влагопоглощения* для образцов исходных и модифицированных (содержание гидрофобизатора 8%) целлюлозных материалов

Ткань	Исходная ткань	Модифицированная ткань (толщина покрытия, мкм)
Хлопковая (№ 1)	5.01%	4.44% (3.8)
Хлопчатобумажная (№ 2)	20.82%	14.13% (3.6)
Льняная (№ 3)	11.62%	9.35% (4.8)

*Образец ткани выдерживали на воздухе с влажностью 98% при 20 °С в течение 4 ч.

Заключение

На основе нового модификатора – тетра(этокси)-ди(октил)дисиласана получены гидрофобные покрытия на целлюлозных тканях. Определены условия получения покрытий с максимальной гидрофобно-

стью с краевым углом смачивания от 127° до 135° для исследованных материалов при толщине покрытий от 3.5 до 5 мкм.

Показано, что гидрофобные покрытия на поверхности целлюлозных материалов незначительно влияют на влаго- и воздухопроницаемость исходных тканей.

¹ГОСТ 3816-81. Полотна текстильные. Методы определения гигроскопических и водоотталкивающих свойств. М.: ИПК Издательство стандартов, 1998. 14 с.

²ГОСТ 12088-77. Материалы текстильные и изделия из них. Метод определения воздухопроницаемости. М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. 10 с.

Список литературы:

References:

1. Moloney M.G. Functionalized polymers by chemical surface modification // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008. V. 41. № 17. P. 174006 (9 pp).
2. Kawase T., Sawada H. End-capped fluoroalkyl-functional silanes. Part I: Modification of glass // *J. Adhesion Sci. Technol.* 2002. V. 16. № 8. P. 1103–1120.
3. Kawase T., Sawada H. End-capped fluoroalkyl-functional silanes. Part II: Modification of polymers and possibility of multifunctional silanes // *J. Adhesion Sci. Technol.* 2002. V. 16. № 8. P. 1121–1140.
4. Вольфсон С.И., Гарипов Р.М., Охотина Н.А., Закирова Л.Ю., Ефремова А.А. Барьерные свойства пленок на основе нанокompозитов // *Вестник Казанского технологического университета*. 2013. Т. 16. № 5. С. 128–132.
5. Гараев Р.Р., Софьина С.Ю., Гарипов Р.М., Стоянов О.Н. Многослойная пленка с барьерным слоем на основе Evon // *Вестник Казанского технологического университета*. 2015. Т. 18. № 14. С. 155–158.
6. Терехин В.В. Покрытие на основе сшитого полидиметилсилоксана и наночастиц различной морфологии для придания тканям супергидрофобных свойств // *Тонкие химические технологии*. 2017. Т. 12. № 3. С. 65–72.
7. Armarego W.L.F., Perrin D.D. Purification of laboratory chemicals. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2000. 480 p.
8. Родловская Е.Н., Измайллов Б.А., Васнев В.А., Баранов О.В., Ямбулатова О.В., Мишина Е.С. Гидрофобные привитые органосилоксановые покрытия с додецилалкенилсульфидными группами на поверхности волокнистых материалов // *Пластические массы*. 2012. № 3. С. 35–38.
9. Izmailov B.A., Rodlovskaya E.N., Vasnev V.A. Modification of materials surfaces by functional oligoorganosiloxanes // In: Unique properties of polymers and composites: Pure and applied science today and tomorrow. New York: Nova Science Publ., 2012. V. 2. P. 117–121.
10. Войтович В.А., Хряпченкова И.Н. Гидрофобизация строительных конструкций и изделий: учебное пособие. Нижний Новгород: ННГАСУ, 2016. 45 с.

1. Moloney M.G. Functionalized polymers by chemical surface modification. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008; 41(17): 174006 (9 pp).
2. Kawase T., Sawada H. End-capped fluoroalkyl-functional silanes. Part I: Modification of glass. *J. Adhesion Sci. Technol.* 2002; 16(8): 1103–1120.
3. Kawase T., Sawada H. End-capped fluoroalkyl-functional silanes. Part II: Modification of polymers and possibility of multifunctional silanes. *J. Adhesion Sci. Technol.* 2002; 16(8): 1121–1140.
4. Volfson C.I., Garipov R.M., Okhotina N.A., Zakirova L.Yu., Efremova A.A. Barrier properties of films on the base of nanocomposites. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* (Herald of Kazan Technological University). 2013; 16(5): 128–132. (in Russ.)
5. Garayev R.R., Sofina S.Yu., Garipov R.M., Stoyanov O.N. Multilayer film with barrier layer based on Evon. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* (Herald of Kazan Technological University). 2015; 18(14): 155–158. (in Russ.)
6. Terekhin V.V. A coating based on cross-linked polydimethylsiloxane and nanoparticles with different morphologies for superhydrophobic textile fabrication. *Tonkie himicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2017; 12(3): 65–72. (in Russ.)
7. Armarego W.L.F., Perrin D.D. Purification of laboratory chemicals. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2000. 480 p.
8. Rodlovskaya E.N., Izmailov B.A., Vasnev V.A., Baranov O.V., Yambulatova O.V., Mishina E.S. Hydrophobic grafted organosiloxane coverings with dodecylalkenyl sulfide groups on surface of fibrous materials. *Plasticheskie massy* (Plastics). 2012; 3: 35–38. (in Russ.)
9. Izmailov B.A., Rodlovskaya E.N., Vasnev V.A. Modification of materials surfaces by functional oligoorganosiloxanes. In: Unique properties of polymers and composites: Pure and applied science today and tomorrow. New York: Nova Science Publ., 2012; 2: 117–121.
10. Voitovich V.A., Khryapchenkova I.N. Hydrophobization of building structures and products. Nizhny Novgorod: NNGASU Publ., 2016. 45 p.

Об авторах:

Баранов Олег Валерьевич, кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории гетероцепных полимеров ФГБУН Института элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН) (119991, Россия, Москва, ул. Вавилова, 28). E-mail: lab-hetcp@mail.ru. ResearcherID: J-7024-2014. IstinaresearcherID (IRID): 49926035.

Комарова Людмила Григорьевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории гетероцепных полимеров ФГБУН Института элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН) (119991, Россия, Москва, ул. Вавилова, 28). E-mail: komarova.ineos@yandex.ru. IstinaresearcherID (IRID): 49932525.

Рушевская Анастасия Владиславна, студент кафедры химии и технологии полимерных материалов и нанокompозитов Института химической технологии и промышленной экологии ФГБОУ ВО «Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина» (РГУ им. А.Н. Косыгина) (117997, Россия, Москва, ул. Садовническая, 33). E-mail: ruschevskaya@yandex.ru.

Гомзяк Виталий Иванович, кандидат химических наук, ассистент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (РТУ МИРЭА) (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: vgomzyak@gmail.com. ResearcherID: E-4518-2017. IstinaResearcherID (IRID): 49931699.

About the authors:

Oleg V. Baranov, Ph.D. (Chemistry), Research Fellow of the Laboratory of Heterochain Polymers, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences (INEOS RAS) (28, Vavilova st., Moscow 119991, Russia). E-mail: lab-hetcp@mail.ru. ResearcherID: J-7024-2014. IstinaResearcherID (IRID): 49926035.

Ludmila G. Komarova, Ph.D. (Chemistry), Senior Research Fellow of the Laboratory of Heterochain Polymers, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences (INEOS RAS) (28, Vavilova st., Moscow 119991, Russia). E-mail: komarova.ineos@yandex.ru. IstinaResearcherID (IRID): 49932525.

Anastasiya V. Rushevskaya, Student of the Chair of Chemistry and Technology of Polymer Materials and Nanocomposites of the Institute of Chemical Technology and Industrial Ecology, A.N. Kosygin Russian State University (33, Sadovnicheskaya st., Moscow 117997, Russia). E-mail: ruschevskaya@yandex.ru.

Vitaliy I. Gomzyak, Ph.D. (Chemistry), Assistant of Professor of the Medvedev Chair of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia). E-mail: vgomzyak@gmail.com. ResearcherID: E-4518-2017. IstinaResearcherID (IRID): 49931699.

Для цитирования: Баранов О.В., Комарова Л.Г., Рушевская А.В., Гомзяк В.И. Гидрофобные покрытия на целлюлозных материалах // Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies. 2018. Т. 13. № 6. С. 28–34. DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-6-28-34

For citation: Baranov O.V., Komarova L.G., Rushevskaya A.V., Gomzyak V.I. Hydrophobic coatings on cellulose materials. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2018; 13(6): 28-34. (in Russ.). DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-6-28-34