

ТИКСОТРОПНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ

© 2020 г. М. В. Базунова^{1*}, А. С. Шуршина¹, Р. Ю. Лаздин¹, Е. И. Кулиш¹

¹Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

*E-mail: mbazunova@mail.ru

Поступила в редакцию 13.05.2019;
после доработки 19.06.2019;
принята в печать 20.06.2019

Проведено изучение тиксотропных свойств водных растворов некоторых полисахаридов – хитозана, его водорастворимого производного – натриевой соли сукцинамида хитозана – и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы. Выбор данных полимеров был обусловлен их физиологической активностью и возможностью использования в биомедицинских целях. Исследование влияния концентрации полимера на реологическое поведение показало, что если для исследования взят очень разбавленный раствор полисахарида, то кривая течения фактически не зависит от времени воздействия деформации сдвига, т.е. система является тиксостабильной и равновесной, в отличие от полуразбавленных растворов, которые явно демонстрируют неравновесность и тиксотропность. Только в области концентраций, где надмолекулярные структуры однозначно образуются, и время, требуемое для их разрушения, сопоставимо со временем эксперимента, растворы изученных полисахаридов ведут себя как тиксотропные системы.

Ключевые слова: полисахариды, реология, псевдопластичные жидкости, тиксотропия.

DOI: 10.31857/S0207401X20070031

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что реологические свойства растворов и расплавов полимеров обладают рядом особенностей. Например, в отличие от ньютоновских жидкостей, вязкость которых является величиной постоянной ($\eta = \text{const}$), вязкость полимерных жидкостей зависит от величины прикладываемого напряжения или скорости сдвига ($\eta \sim f(\tau, \dot{\gamma})$) и обычно уменьшается. Следовательно, растворы и расплавы полимеров по своему реологическому поведению чаще всего относятся к псевдопластичным жидкостям [1–3]. Также вязкость некоторых полимерных жидкостей может изменяться во времени, (т.е. $\eta \sim f(t)$), например уменьшаться. Если эффект снижения вязкости является обратимым и начальная высокая вязкость в состоянии покоя может восстанавливаться, то такие жидкости являются тиксотропными.

Таким образом, характерным свойством тиксотропной жидкости является возможность восстанавливать свою структуру всякий раз, когда она остается в покое в течение достаточного продолжительного периода времени. В связи с этим явление тиксотропии имеет большое значение при производстве и применении полимерных материалов в промышленности, например при производстве лакокрасочных материалов, продуктов

питания, косметики, фармацевтической продукции, пленочных материалов и т.д. Так, например, вследствие того, что получение материалов из ряда гелеобразующих полисахаридов осуществляется через стадию их растворения, то в процессе приготовления, хранения и подачи растворов на формование при аппаратурном оформлении данных операций необходимо учитывать тиксотропные свойства перерабатываемых систем [4, 5].

Наличие тиксотропных свойств, влияющих на такие технологические и потребительские показатели, как фасуемость и экструзия из туб, удобство нанесения и прочие, необходимо для многих полимерных лекарственных форм, таких как лечебные аппликационные материалы, компоненты композиционных материалов для стоматологии, гелеобразные ранезаживляющие средства, суппозитории [5–7].

Целью данной работы было изучение тиксотропных свойств водных растворов некоторых полисахаридов – хитозана (ХТЗ), его водорастворимого производного – натриевой соли сукцинамида хитозана (СХТЗ) – и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (NaКМЦ). Выбор данных полимеров был обусловлен их физиологической активностью и возможностью использования в биомедицинских целях [4, 8–10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ХТЗ со степенью деацетиляции 82% и молекулярными массами 113000 (ХТЗ-1) и 334000 а. е. м. (ХТЗ-2), натриевую СХТЗ с молекулярной массой 207000 а. е. м. и степенью замещения СХТЗ по аминок группам, составляющей 75% (производство ЗАО “Биопрогресс”, г. Щелково). Также была использована NaKMЦ марки “Бланоза СМС 7НОF PH” со степенью замещения 80–95% и молекулярной массой 260000 производства фирмы “Ashland” (США).

В качестве растворителей в случае ХТЗ использовали 1%-ный водный раствор уксусной кислоты, а в случае СХТЗ и NaKMЦ – дистиллированную воду. Для полного растворения полимеров проводили перемешивание в течение 24 ч.

Реологические исследования растворов полисахаридов проводили на модульном динамическом реометре “Haake Mars III” компании Thermo Fisher Scientific (Германия) при 20 °С в двух режимах:

- 1) в режиме сдвигового деформирования;
- 2) в динамическом (осцилляционном) режиме.

В первом режиме получали зависимости кривых течения и вязкости от скорости сдвига в диапазоне от 0.1 до 100 с⁻¹ в прямом и обратном направлениях в пошаговом режиме CR (контролируемая скорость сдвига). Когда скорость сдвига по восходящей кривой течения достигает верхнего предела, она поддерживается постоянной некоторое время, за которое структура разрушается полностью, после чего по истечении времени скорость сдвига по нисходящей кривой возвращается к нулю. Площадь петли гистерезиса, заключенная в пределах цикла измерений, определяет величину прочности тиксотропной структуры испытуемого образца.

Согласно модели вязкоупругости Максвелла [1, 2], в осцилляционном режиме общее сопротивление образца приложенной нагрузке, называемое комплексным модулем G^* , определяют как:

$$G^* = G' + iG'' = \frac{\tau_0(t)}{Y_E(t)},$$

где t – время воздействия; $\tau_0(t)$ – приложенное напряжение; $Y_E(t)$ деформация пружины; i – комплексное число, позволяющее работать с квадратными корнями из отрицательных чисел; $G' = G^* \cos \delta = (\tau_0/\gamma_0) \cos \delta$ – модуль накоплений; $G'' = G^* \sin \delta = (\tau_0/\gamma_0) \sin \delta$ – модуль потерь; γ_0 – деформация демпфера.

По точке пересечения кривых зависимостей $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ можно определить время релаксации системы λ , так как произведение времени ре-

лаксации и угловой скорости ω , при которой $G' = G''$, равно единице.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Судить о том, что для жидкости характерны тиксотропные свойства, в принципе, можно уже на основании того факта, что кривые течения (или вязкости), снятые при различном времени воздействия сдвигового деформирования, будут различны. Это обусловлено тем, что временная предыстория образцов будет в этом случае неодинаковой, поскольку время воздействия сдвиговых деформаций на полимерную жидкость будет в этом случае тоже разным. Изменение величины напряжения при изменении скорости приложения сдвиговых усилий фактически свидетельствует о неравновесности системы, обусловленной тем, что для разрушения (и восстановления) надмолекулярных структур, имеющих в полимерном растворе, требуется время.

На рис. 1 представлена зависимость напряжения (τ) от скорости сдвига для раствора NaKMЦ с содержанием полимера 3%, которая была снята при разном времени нахождения системы при фиксированной скорости сдвига. Например, при получении кривой 1 сдвига изменялась от 0.1 до 100 с⁻¹ в течение 20 мин, т.е. за 1200 с. За это время реометр совершал 30 измерений, следовательно, в каждой точке при фиксированной скорости сдвига система находилась в течение 1200/30 = 40 с. Кривая 2 рис. 1 снималась в условиях, когда скорость сдвига изменялась от 0.1 до 100 с⁻¹ в течение 300 с, т.е. в каждой точке при фиксированной скорости сдвига система находится в течение 300/30 = 10 с, и т.д.

Анализ кривых рис. 1 позволяет говорить о том, что при изменении временной предыстории образцов зависимость напряжения от скорости сдвига для водного раствора NaKMЦ изменяется. Как видно из сравнения кривых рис. 1, чем быстрее изменяется скорость сдвига (т.е. чем меньше время воздействия сдвиговых деформаций на раствор полимера), тем больше значение напряжения (т.е. больше значение вязкости). Обращает на себя внимание тот факт, что уменьшение времени, в течение которого система находилась при фиксированной скорости сдвига до определенного значения (4 с и меньше для 3%-ного раствора NaKMЦ), приводит к тому, что вид зависимости напряжения от скорости сдвига становится аномальным.

Зависимость вида кривой течения от времени воздействия сдвиговых деформаций, обусловленная проявлением тиксотропных свойств, проявляется и для других исследованных полисахаридов. При этом можно отметить, что характер изменения напряжения сдвига с изменением

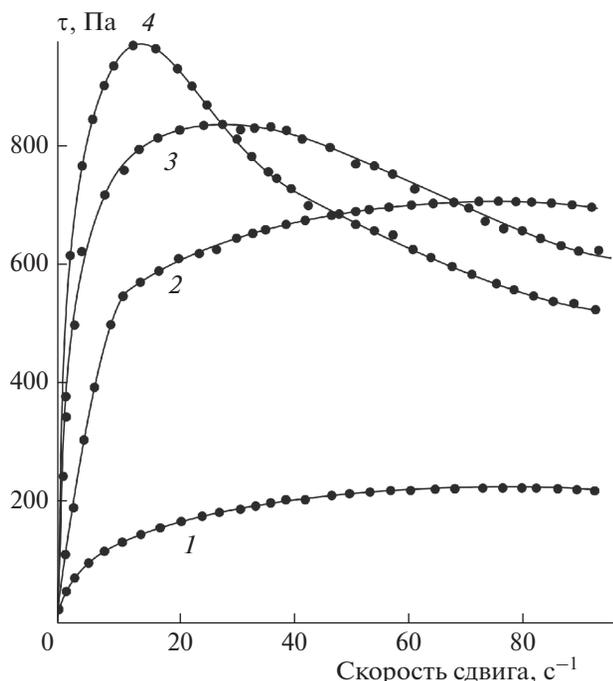


Рис. 1. Зависимость напряжения τ от скорости сдвига для раствора NaКМЦ с содержанием полимера 3%. Время нахождения системы при фиксированной скорости сдвига составляло 40 (1), 10 (2), 4 (3) и 2 с (4).

времени воздействия на систему зависит от концентрации полимера в растворе. Если для исследования взят очень разбавленный раствор (рис. 2, кривые 1 и 2), то вид кривой течения фактически не зависит от времени воздействия деформации сдвига. Этот факт свидетельствует о том, что система является тиксотабильной, равновесной, в отличие от полуразбавленных растворов, которые явно демонстрируют неравновесность и тиксотропность (рис. 2, кривые 3 и 4). Можно предположить, что в случае разбавленных растворов надмолекулярные структуры в них практически отсутствуют, а следовательно, не требуется времени на перестройку. Последнее обстоятельство приводит к тому, что разбавленный раствор проявляет тиксотабильные свойства.

В противоположном случае, когда для исследования взят концентрированный раствор, образуется достаточно прочная структура, на перестройку которой требуется намного большее время, чем реализуемое в эксперименте. В результате и концентрированный раствор может восприниматься как тиксотабильный, равновесный, для которого практически не проявляется зависимость напряжения от времени воздействия сдвигового деформирования (кривые 5 и 6 рис. 2). Только в области промежуточных концентраций, где надмолекулярные структуры однозначно образуются и время, требуемое для их разрушения,

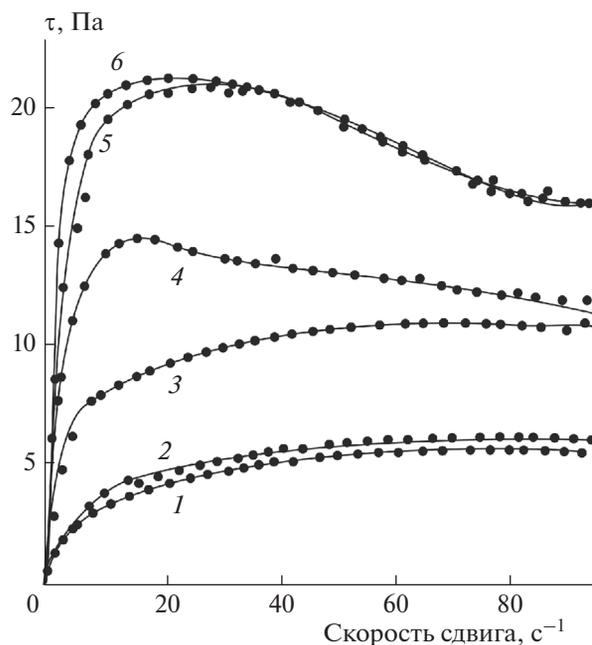


Рис. 2. Зависимость напряжения τ от скорости сдвига для раствора ХТЗ-1 в 1%-ной уксусной кислоте с содержанием полимера 0.5 (1, 2), 2 (3, 4) и 5% (5, 6). Время нахождения системы при фиксированной скорости сдвига составляло 40 (1, 3, 5) и 10 с (2, 4, 6).

сопоставимо со временем эксперимента, система ведет себя как тиксотропная.

При этом с увеличением скорости изменения скорости сдвига, т.е. при уменьшении времени воздействия на систему сдвиговых деформаций, происходит отклонение зависимости напряжения от скорости сдвига от классического вида, характерного для псевдопластичной жидкости, и напряжение начинает падать с увеличением скорости сдвига. Данная тенденция проявляется только при достижении определенного времени воздействия, которое имеет различные значения для разных полимеров. Факт появления аномального вида зависимости напряжения от скорости сдвига однозначно связывают с появлением упругих (нормальных) напряжений (так называемый эффект Вайсенберга). Очевидно, можно предположить, что если скорость деформирования велика и в каждый момент времени макромолекулы не успевают перестраиваться, то их деформации малы и имеют в основном упругую природу.

При достижении определенной концентрации полимера в растворе также происходит отклонение напряжения от классического вида, как это имело место и в случае с уменьшением времени нахождения системы при фиксированной скорости сдвига. И в том и в другом случае аномальное поведение напряжения зависит от появления упругих напряжений. Значения концентрации полимера, при которых проявляется аномальная

Таблица 1. Значения некоторых концентраций растворов полисахаридов, определяющих реологическое поведение данных систем

Полимер	$C_{ан}$, г/дл	C_1 , г/дл	C_2 , г/дл	C_e , г/дл	$C_{упр}$, г/дл
ХТЗ-1	8.0	0.90	6.0	1.00	8.0
ХТЗ-2	3.0	0.35	3.5	0.45	2.5
СХТЗ	10.0	1.15	7.0	1.30	11.0
NaКМЦ	5.0	0.30	4.0	0.30	5.0

Примечания: C_e – концентрация полимера, при которой формируется сетка зацеплений макромолекул; $C_{упр}$ – концентрация полимера, при которой происходит переход от вязкой жидкости к упругому телу).

зависимость напряжения от скорости сдвига (при времени нахождения системы при фиксированной скорости сдвига, равном 2 с), обозначенные как $C_{ан}$, различны для разных полисахаридов и составляют 5% для растворов NaКМЦ с молекулярной массой 260000, 3% для растворов ХТЗ с молекулярной массой 334000, 8% для растворов ХТЗ с молекулярной массой 113000 и 10% для растворов СХТЗ (табл. 1).

Другим способом изучения тиксотропных свойств полимерных жидкостей является снятие гистерезисной кривой и определение площади (S) петли гистерезиса, являющейся мерой прочности тиксотропных структур (рис. 3). В ходе изучения растворов полисахаридов было установлено, что площадь петли гистерезиса зависит от

концентрации полимера в растворе и времени действия деформации сдвига. При этом зависимость S от концентрации полимеров в растворе во всех случаях имеет однотипный вид – начиная с некоторой концентрации C_1 наблюдается интенсивный рост площади петли гистерезиса, а при некотором значении концентрации C_2 наблюдается тенденция к ее уменьшению.

В табл. 1 представлены значения концентраций, которые определяют форму концентрационной зависимости S от вязкости. Площадь петли гистерезиса зависит не только от концентрации полимеров в растворе, но и от времени воздействия сдвиговой деформации. На рис. 4 показана зависимость площади петли гистерезиса для раствора NaКМЦ с концентрацией 3% от времени нахождения системы при фиксированной скорости сдвига. Максимальное значение S наблюдается при времени 0.2 с.

Очевидно, можно предположить, что в том случае, когда скорость приложения сдвиговой деформации мала и в каждый момент времени структура полимера является равновесной, гистерезис мал или вообще отсутствует. Если же скорость деформации велика и в каждый момент времени макромолекулы не успевают перестраиваться, то их деформация мала и имеет в основном упругую природу, т.е. изменяется расстояние между элементами структуры и отсутствует их перегруппировка. Петля гистерезиса в этом случае тоже либо очень мала, либо не проявляется вооб-

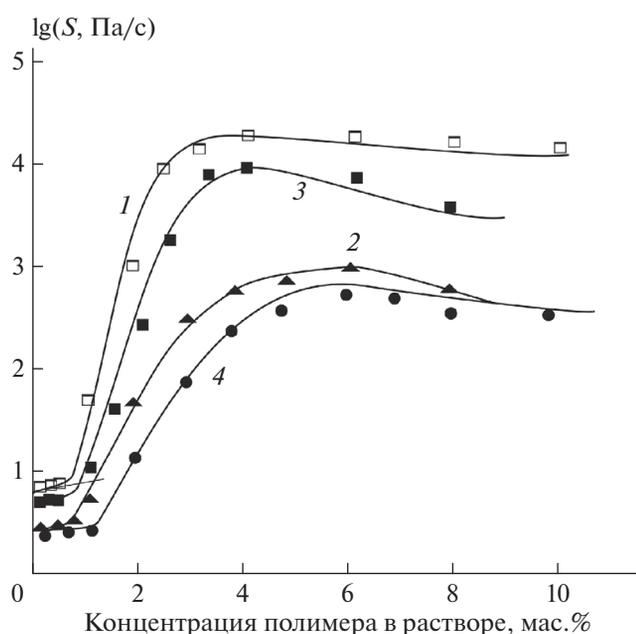


Рис. 3. Зависимость площади петли гистерезиса, S , от концентрации NaКМЦ (1), ХТЗ-1 (2), ХТЗ-2 (3) и СХТЗ (4) в растворе.

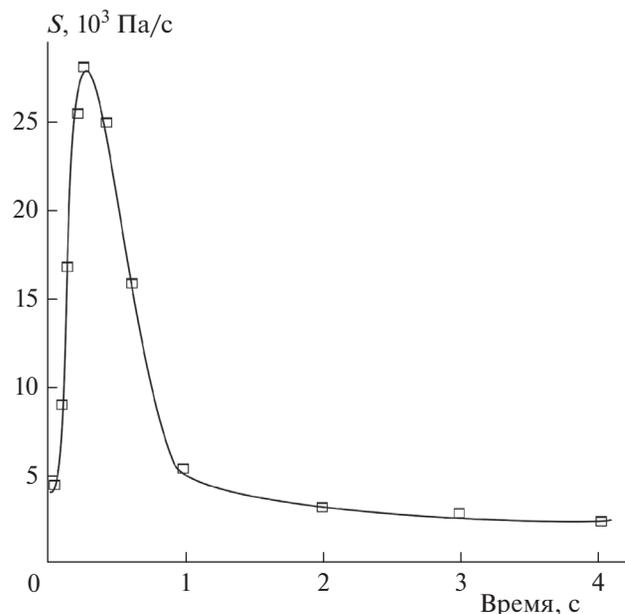


Рис. 4. Зависимость площади петли гистерезиса, S , от времени нахождения системы при фиксированной скорости сдвига для раствора NaКМЦ с содержанием полимера 3%.

ше. Отсюда можно сделать вывод, что площадь петли максимальна при какой-то промежуточной скорости деформирования, когда время действия сдвига сравнимо, очевидно, с временем релаксации системы.

Для определения времени релаксации были построены зависимости модулей накоплений и потерь от концентрации полимеров в растворе, полученные при испытаниях растворов полисахаридов в осцилляционном режиме, позволяющем на количественном уровне разделить общее сопротивление раствора полимера деформации течения на упругую (по значению модуля накоплений G') и вязкую (по значению модуля потерь G'') составляющие [1, 2]. В том случае, когда концентрация полимера в растворе мала и раствор полимера ведет себя как обычная низкомолекулярная жидкость, значения модуля накоплений меньше значений модуля потерь: $G' < G''$. Напротив, если концентрация полимера высока, раствор полимера больше похож по свойствам на упругое тело. В этом случае значения модуля потерь меньше значений модуля накоплений: $G'' < G'$. Соответственно, при увеличении содержания полимера можно определить концентрацию, при которой происходит условный переход от вязкой жидкости к упругому телу.

На рис. 5 и 6 приведены зависимости модулей накоплений и потерь для двух образцов ХТЗ. Видно, что по мере концентрирования раствора происходит формирование сетки зацеплений и закономерное возрастание значения модуля накоплений и модуля потерь. При определенной концентрации полимера, $C_{упр}$, (на рис. 5 и 6 обозначена стрелкой) значения G' становятся больше значений G'' . Сравнение рис. 5 и 6 позволяет утверждать, что чем больше значение молекулярной массы полимеров, тем раньше происходит переход системы от состояния с $G' < G''$ к состоянию $G' > G''$. Представляется безусловно важным, что значения $C_{упр}$ близки к значениям $C_{ан}$, при которых начинаются аномалии на зависимости напряжения сдвига, от скорости сдвига и значениям C_2 , при которых значения площади петли гистерезиса имеют тенденцию к уменьшению (см. табл. 1).

Таким образом, можно говорить о том, что при определенном содержании полимера в растворе формируется достаточно прочная структура, которая придает раствору упругие свойства и разрушить которую в течение времени проведения эксперимента достаточно сложно. В результате именно для таких концентрированных растворов проявляется аномалия течения.

Рассмотрение зависимости модулей накоплений и потерь от угловой скорости в двойных логарифмических координатах, проведенное в области линейной вязкоупругости, позволяет констатировать, что в определенном диапазоне концентраций поли-

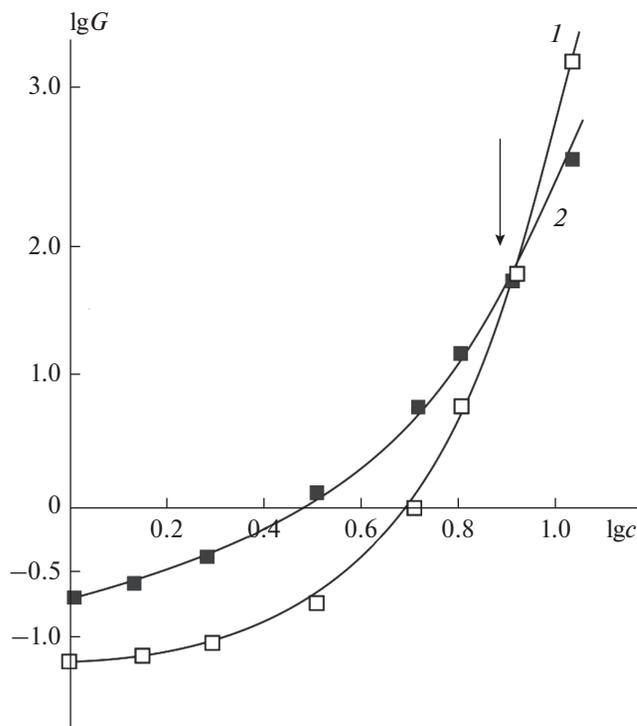


Рис. 5. Зависимость модуля упругости (накоплений) – кривая 1 и модуля вязкости (потерь) – кривая 2 от содержания ХТЗ-1. Частота осциллирующего напряжения – 1 Гц. Амплитуда напряжения – 1 Па.

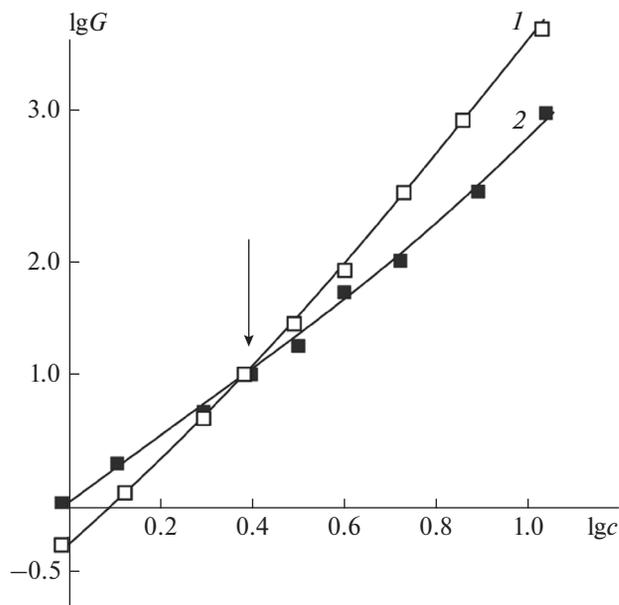


Рис. 6. Зависимость модуля упругости (накоплений) – кривая 1 и модуля вязкости (потерь) – кривая 2 от содержания ХТЗ с молекулярной массой 334000 в растворе. Частота осциллирующего напряжения – 1 Гц. Амплитуда напряжения – 1 Па.

Таблица 2. Значение времени релаксации ХТЗ-1, ХТЗ-2, СХТЗ и NaKMЦ в растворах

Полимер	Диапазон концентраций, при которых раствор подчиняется уравнению Максвелла, %	$t_{\text{рел}}, \text{с}$
ХТЗ-1	0.3–1.5	0.027–0.150
ХТЗ-2	1.0–5.0	0.018–0.310
СХТЗ	1.0–4.0	0.040–0.280
NaKMЦ	0.3–3.0	0.020–0.220

мера в растворе, соответствующем области формирования сетки зацеплений, тангенс угла частотной зависимости модуля накоплений в двойных логарифмических координатах равен двум, а модуль потерь – единице. Этот факт свидетельствует о том, что поведение системы хорошо описывается простой моделью Максвелла для вязкоупругой жидкости с одним временем релаксации τ , определяемым как величина, обратная угловой скорости, при которой $G' = G''$.

Дальнейшее увеличение содержания полимера в растворе сопровождается уменьшением степенного показателя в частотных зависимостях модуля упругости от значения 2, характерного для вязких жидкостей ($G' \sim \omega^2$) до значения 0.2 ($G' \sim \omega^{0.2}$), свидетельствующего о приближении модуля упругости

к равновесному значению, характерному для твердых тел. Частотная зависимость модуля потерь также изменяется по мере концентрирования раствора полимера от $G'' \sim \omega^1$ до $G'' \sim \omega^{0.3}$.

Значения времени релаксации $t_{\text{рел}}$ изучаемых полимеров в водных растворах приведены в табл. 2. Анализ данных, представленных в этой таблице, позволяет утверждать, что с увеличением концентрации и степени структурирования полимеров в растворе значения времени релаксации закономерно увеличиваются. Обращает на себя внимание тот факт, что значение времени воздействия на систему сдвиговой деформации, при которой наблюдалось максимальное значение площади петли гистерезиса, для 3%-ного раствора NaKMЦ в воде численно совпадает со значением времени релаксации этого полимера.

Для установления физического смысла значения концентраций C_1 были построены зависимости комплексной вязкости η^* растворов изучаемых полисахаридов от концентрации полимера в широком диапазоне ее изменения.

На рис. 7 для примера представлены зависимости η^* от концентрации в растворе ХТЗ различной молекулярной массы. Как видно из представленных на этом рисунке данных, для растворов изучаемых полимеров зависимость $\lg \eta - \lg c$ разбивается на два участка. На первом участке, в области небольших концентраций полимеров, тангенс угла наклона (т.е. значение показателя n в зависимости вязкости раствора полимера от концентрации, свидетельствующее о степени структурированности системы: $\eta \sim C^n$) приблизительно равен единице, а на втором – 5. Интенсивный рост вязкости, приводящий к увеличению показателя n , при концентрации полимера в растворе, обозначаемой как C_e , обусловлен интенсивным формированием сетки зацеплений и различен для растворов полимеров с разной молекулярной массой (см. табл. 1).

Обращает на себя внимание факт близости значений C_e и C_1 . Очевидно, близость этих значений не случайна, а обусловлена тем, что интенсивный рост площади петли гистерезиса начинается тогда, когда начинается интенсивное формирование сетки зацеплений в растворах полимеров, а следовательно, интенсивное структурообразование.

Таким образом, можно утверждать, что для исследуемых водных растворов полисахаридов в определенном временном и концентрационном диапазонах характерно проявление тиксотропных свойств. Этот факт должен учитываться при производстве продуктов питания, косметических средств, фармацевтической продукции и пленочных материалов на основе этих полимеров.

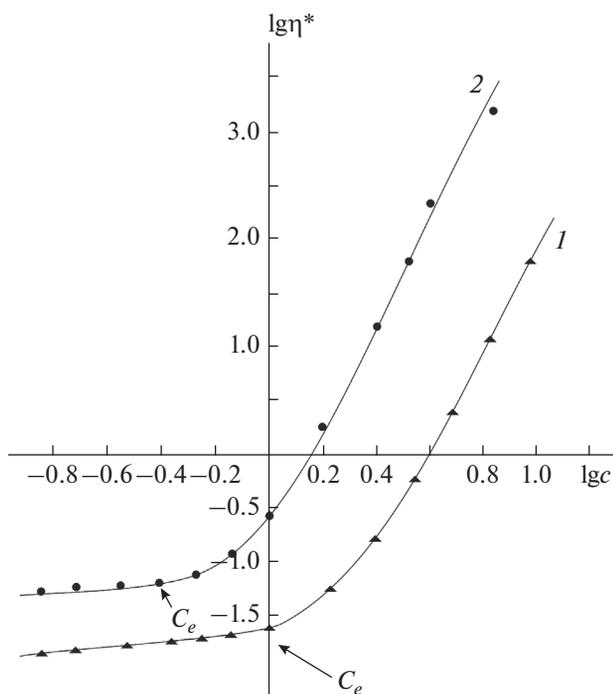


Рис. 7. Зависимость комплексной вязкости η^* от концентрации с полимеров ХТЗ-1 (1) и ХТЗ-2 (2) в растворе.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что при увеличении до определенных значений концентрации изученных полисахаридов в растворе или уменьшении времени воздействия сдвиговых деформаций вид зависимости напряжения от скорости сдвига отклоняется от классического, характерного для псевдопластичных жидкостей, обусловленное появлением упругих (нормальных) напряжений (так называемый эффект Вайсенберга). Данный факт можно объяснить тем, что если скорость деформации велика (или велика концентрация полимера в растворе) и в каждый момент времени надмолекулярная структура макромолекул не успевает перестраиваться и принимать равновесные значения, то деформации, развиваемые в системе, малы и имеют в основном упругую природу.

2. Показано, что если для исследования взят очень разбавленный раствор полисахарида, то ход кривой течения фактически не зависит от времени воздействия деформации сдвига, т.е. система является тиксотабильной и равновесной, в отличие от полуразбавленных растворов, которые явно демонстрируют неравновесность и тиксотропность. Только в области концентраций, где надмолекулярные структуры однозначно образуются и время, требуемое для их разрушения, сопоставимо со временем эксперимента, растворы изученных полисахаридов ведут себя как тиксотропные системы.

3. Установлено, что площадь петли гистерезиса вязкости является функцией концентрации полимера в растворе и времени воздействия на систему сдвиговых деформаций. Нижней концентрационной границе, когда раствор полисахарида начинает проявлять тиксотропные свойства, соответствует концентрация начала интенсивного формирования сетки зацеплений. Верхняя

концентрационная граница проявления тиксотропных свойств коррелирует со значением концентрации полимера в растворе, при котором значение модуля накоплений становится больше модуля потерь.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (задание № 4.5032.2017/БЧ на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части госзадания).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология. Концепции, методы, приложения. Пер. с англ. М.: Профессия, 2007.
2. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии. Пер. с англ. / Под ред. Куличихина В.Г. М.: Колосс, 2003.
3. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
4. Гриншпан Д.Д., Гончар А.Н., Савицкая Т.А., Цыганкова Н.Г., Макаревич С.Е. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2014. Т. 56. № 2. С. 142.
5. Пантюхин А.В., Краснюк И.И. // Совр. пробл. науки и образов. 2013. № 1. С. 381.
6. Никитенкова В.Н., Хлыстова Т.С. // Технологии 21 века в легкой промышленности. 2011. Вып. № 5. С. 57.
7. Роговина Л.З., Васильев В.Г., Браудо Е.Е. // Высокомолекуляр. соединения. С. 2008. Т. 50. № 12. С. 2208.
8. Сливкин А.И., Лапенко В.Л., Арзамасцев А.П. и др. // Вестник Воронежск. ГУ. Сер.: Химия. Биология. Фармация. 2005. № 2. С. 73.
9. Bazunova M.V., Sharafutdinova L.A., Lazdin R.Yu., Chernova V. V., Mixonov D.N., Zakharov V.P. // Appl. Biochem. and Microbiol. 2018. V. 54. № 5. P. 474.
10. Чернова В.В., Валиев Д.Р., Базунова М.В., Кулиш Е.И. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 8. С. 59.