

ЦИКЛИЧЕСКИЙ БУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Н.А. Чуков, М.А. Микитаев, М.Х. Лигидов, М.Т. Башоров, В.Н. Шогенов, С.И. Пахомов

Николай Александрович Чуков *, Муслим Абдулахович Микитаев

ООО «Макполимер», ул. Осенняя, 11, оф. 410, Москва, Российская Федерация, 121609

E-mail: Chucov83@mail.ru *

Мухамед Хусенович Лигидов, Муса Тогидович Башоров, Владимир Николаевич Шогенов

Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х.М. Бербекова, ул. Чернышевского, 173, Нальчик, Кабардино-Балкарская респ., Российская Федерация, 360004

Сергей Иванович Пахомов

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Каширское ш., 31, Москва, Российская Федерация, 115409

Благодаря своим уникальным характеристикам циклический бутилентерефталат находит применения в новейших разработках химической промышленности. В этой статье представлен обзор последних достижений в области переработки, структуры, свойств циклического бутилентерефталата, его физической и химической модификации, а также композитов и нанокompозитов на его основе. В последнее время большой научный интерес вызывают олигомеры циклического бутилентерефталата. Они могут быть получены с помощью реакции циклодеполимеризации и использованы в качестве сырья для полимеризации с раскрытием их цикла. Такой метод полимеризации имеет ряд преимуществ перед обычными методами получения полиэфиров. Основными такими преимуществами являются возможность проведения этого процесса при атмосферном давлении, низкая температура, отсутствие побочных эффектов реакции и получение на выходе уже сформированного изделия.

Уникальные свойства циклического бутилентерефталата делают его перспективным материалом для использования в качестве матрицы для различных нано-, микрокомпозитов, и суперконцентратов. В данной работе рассмотрены примеры применения цПБТ в качестве основы суперконцентрата таких наполнителей, как углеродные нанотрубки, слоистые силикаты, углеволокно и стекловолокно. В большинстве рассмотренных работ введение наноразмерных наполнителей в цПБТ приводит к повышению механических характеристик. В случае использования в качестве наполнителей углеволокна и стекловолокна исследуется возможность замены терморезактивных смол на цПБТ. Это позволит повысить технологичность изготовления угле- и стеклопластиков и расширить области их применения.

Циклический полибутилентерефталат может быть использован в качестве модификатора вязкости для синтетических каучуков. При этом он может одновременно играть роль как пластификатора, так и усиливающего агента.

Ключевые слова: циклический бутилентерефталат, полимеризованный циклический бутилентерефталат, полимеризация с открытием цикла, композит, нанокompозиты

CYCLIC BUTYLENE TEREPHTHALATE AND PROMISING FIELD OF APPLICATION

N.A. Chukov, M.A. Mikitaev, M.Kh. Ligidov, M.T. Bashorov, V.N. Shogenov, S.I. Pakhomov

Nikolay A. Chukov *, Muslim A. Mikitaev

Ltd «Макполимер», Osennyaya st., 11, apt. 410, Moscow, 121609, Russia

E-mail: Chucov83@mail.ru *

Mukhamed Kh. Ligidov, Musa T. Bashorov, Vladimir N. Shogenov

Kabardino-Balkarian State University named H.M. Berbekov, Chernyshevsky st., 173, Nalchik, Kabardino-Balkaria Republic, 360004, Russia

Sergey I. Pakhomov

National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Kashirskoe highway, 31, Moscow, 115409, Russia

Due to its unique characteristics, cyclic butylene terephthalate is used in novel developments of chemical industry. This article represents the review of the latest achievements in the field of processing, structure, properties of cyclic butylene terephthalate, its physical and chemical modifications as well as composites and nanocomposites based on it. In recent years, cyclic butylene terephthalate oligomers have drawn the attention of scientists. The oligomers can be acquired through the chemical reaction of cyclo-depolymerization and used as materials for ring-opening polymerization reactions. This method of polymerization has a variety of advantages compared to a standard method of synthesis polyesters. One of the main advantages of this method includes the capability to make polymerization reactions at standard atmospheric pressure, low required temperature, no side effects and obtaining a completely finished product as an outcome.

The unique qualities of cyclic butylene terephthalate make it a promising material to be used as matrix for a variety of nano- and microcomposites and super concentrate. This study analyzes some of the examples of applying CBT as a super concentrate for creating materials like carbon nanotubes, laminated silicates, carbon fibers and glass fibers. In the majority of studies, the addition of nano-sized fillers into CBT leads to amplification of mechanical properties. In the cases of usage as fillers for carbon fibers and glass fibers, the possibility of replacing thermosetting resins with CBT is currently being researched. It could possibly lead to increase in manufacturability of carbon fibers and fiberglass and increase its possible area of application.

Cyclic butylene terephthalate can also be used as a viscosity modifier for synthetic rubbers. In this case it can be both plasticizer and enhancing agent.

Key words: cyclic butylene terephthalate, polycyclic butyleneterephthalate, ring-opening polymerization, composite, nanocomposite

Для цитирования:

Чуков Н.А., Микитаев М.А., Лигидов М.Х., Башоров М.Т., Шогенов В.Н., Пахомов С.И. Циклический бутилентерефталат и перспективные направления его использования. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 7. С. 4–13.

For citation:

Chukov N.A., Mikitaev M.A., Ligidov M.Kh., Bashorov M.T., Shogenov V.N., Pakhomov S.I. Cyclic butylene terephthalate and promising field of application. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 7. P. 4–13.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие полимерной промышленности невозможно без появления новых материалов. Хотя циклические олигомеры полиэфиров известны с

1950-х годов [1], они долгое время не находили практического применения. Например, циклический бутилентерефталат (цБТ) может содержаться в полибутилентерефталате (ПБТ) при его классической поликонденсации в количестве до 2 масс. %

[2]. Описание получения циклических олигомеров не как побочных веществ, а как самостоятельного продукта было сделано Brunelle [3, 4] сравнительно недавно. На основе его работ компанией General Electric Corp. было начато промышленное производство цБТ. А в 1999 г компания DuPont получила патент, предполагающий использование цБТ в качестве сырья для синтеза высокомолекулярного ПБТ [5]. Производящийся цБТ выделяется рядом интересных свойств. В первую очередь, самой низкой вязкостью среди промышленно выпускаемых термопластов и способностью полимеризоваться при наличии подходящего катализатора. Наиболее низкая вязкость цБТ наблюдается при температурах от 145 до 190 °С [6]. В этом температурном диапазоне можно достигать великолепного распределения в цБТ как микро- так и наноаполнителей. С помощью подбора подходящих катализаторов можно регулировать время и степень полимеризации цБТ в широких пределах. Вплоть до возможности протекания этого процесса при таких разных методах переработки полимерных материалов, как реактивное литье под давлением и литьевое прессование [7]. Также широкое применение цБТ нашел как пластификатор синтетических каучуков [8].

Синтез циклических олигомеров бутилентерефталата

Реакция поликонденсации предполагает пошаговый механизм, который включает в себя межмолекулярные реакции между концевыми группами мономеров, олигомеров или полимеров. Однако статистически возможны реакции между концевыми группами одной и той же молекулы, что приводит к созданию циклических олигомеров. Таким образом, полимеры, полученные поликонденсацией, вместе с высокомолекулярными линейными цепями могут содержать малое количество циклических олигомеров с низкой молекулярной массой. Из полиэфиров такие олигомеры могут быть извлечены по методу Сокслета с использованием таких растворителей как хлороформ, диоксан, дихлорметан или ксилол, а также методами растворения в смеси фенола и тетрахлорэтана, диметилформамида и др. Однако из-за низкой производительности эти методы используются исключительно в лабораторных условиях и промышленного применения не нашли.

Существуют методы прямого синтеза олигомеров. Этим методом Hamb и др. получал циклические олигомеры триэтилентерефталата [9], Nagahata и др. синтезировали циклический димер этиленизофталата [10], Brunelle и др. изготавливал циклический олигомер алкилен фталата [11].

Основным методом целевого получения циклических олигомеров является цикло-деполимеризация линейных полимеров в сильно разбавленном растворе. Первым способом получения цБТ, пригодным для коммерческого применения, была цикло-деполимеризация линейного ПБТ с использованием в качестве растворителя дихлорбензола в присутствии катализатора. При соотношении полимер/растворитель 1/70 в присутствии дибутилоксида удалось получить выход цБТ 70%. В результате этой цикло-деполимеризации была получена смесь олигомеров цБТ от димеров до пентамеров с незначительным содержанием более высокомолекулярных олигомеров [12]. Важно отметить, что для работы была выбрана промышленно выпускаемая марка ПБТ. Схема описываемой реакции приведена на рис. 1.

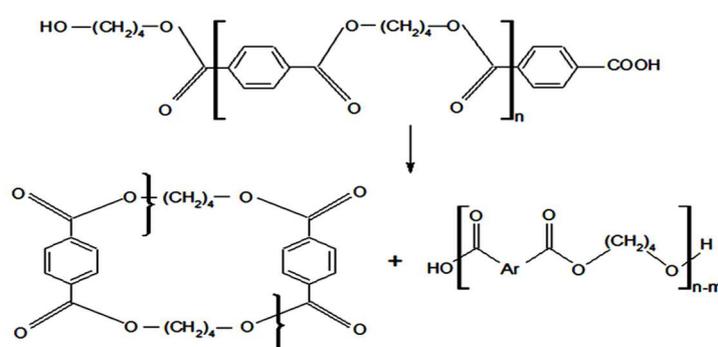


Рис. 1. Схема получения олигомеров цБТ с помощью реакции цикло-деполимеризации [4]

Fig. 1. The scheme of obtaining the oligomers of cyclic butylene terephthalate using reaction of cyclo-depolymerization [4]

Дальнейшие работы на тему циклодеполимеризации линейных полиэфиров таких авторов как Nagahata R [13,14], Wood [15], Hamilton [16], Hall [17], Kamau [18], Bryant [19] в основном были посвящены поиску оптимальных условий протекания реакции, катализаторов, растворителей и соотношения полимер/растворитель. Особо можно отметить работу Hamilton [16], в которой получены повторяющиеся структурные звенья, содержащие до 15 кольцевых атомов.

Полимеризация олигомеров цБТ с открытием кольца

Потенциально полимеризация полиэфиров из циклических олигомеров с открытием цикла обладает рядом преимуществ по сравнению с обычным процессом поликонденсации. Основным таким преимуществом является возможность получения полимеров с большей в 3-5 раз молекулярной массой. Отсутствие побочных продуктов в полимеризации с открытием кольца в совокупности с

низкой вязкостью олигомеров позволяет проводить полимеризацию уже в процессе формования изделий методами пултрузии, реактивного литья под давлением, литьевого прессования и др. [20]. Промышленные циклические олигомеры цБТ в виде смеси димеров, тримеров и тетрамеров в расплавленном состоянии обладают реологическими свойствами реактопластов и могут использоваться как матрица для композитов на основе стеклянных или углеродных волокон, при пропитке углеродных тканей и в подобных, характерных для реактопластов, способах переработки. В присутствии катализатора трансэтерификации эти олигомеры полимеризуются с образованием в готовом продукте термопластичного ПБТ.

Реакцией полимеризации олигомеров с открытием цикла полиэфир с высокой молекулярной массой получали Nagahata [21], Brunelle [3], Youk [22, 23], Hubbard [24], Burch [25] в присутствии различных катализаторов трансэтерификации. При использовании в таком процессе в качестве олигомеров цБТ был получен ПБТ со средней молекулярной массой 445000 г/моль [26]. Так как конечная молекулярная масса ПБТ при такой полимеризации зависит только от мольного соотношения циклических полиэфиров к линейным концевым группам, этот результат не является максимально возможным [2]. Важным вопросом при полимеризации с открытием цикла является выбор катализатора. На практике наиболее эффективными являются олово- и титаноорганические катализаторы [27]. Типичный эксперимент по полимеризации циклических олигомеров с раскрытием цикла заключается в сушке олигомера под вакуумом при температуре 80-100 °С. Далее в реактор загружают олигомер и катализатор и нагревают в атмосфере газообразного азота до протекания реакции полимеризации [28]. По такой схеме ПБТ получал Brunelle в работе [3]. В качестве катализатора использовался алкооксид титана. Механизм полимеризации с открытием цикла был аналогичен процессам полимеризации с ростом цепи. Катализатор действует как кислота Льюиса, активируя сложноэфирные группы с последующим переносом лиганда и формируя новую эфирную связь, и образуя активный конец цепи. Процесс продолжается до тех пор, пока большая часть циклических олигомеров не раскроется. В рассматриваемой статье содержание циклических олигомеров в ПБТ не превышало 1-3 %. Схема данного процесса представлена на рис. 2.

По такой же схеме получали ПБТ Chen [29] и Wu [30], используя оловоорганические катализаторы. Кроме того исследованы следующие каталитические системы: станоксан [31], бутилолово хлорид дигидроксид [32] и тетракис-(2-этилгексил)титанат [33].

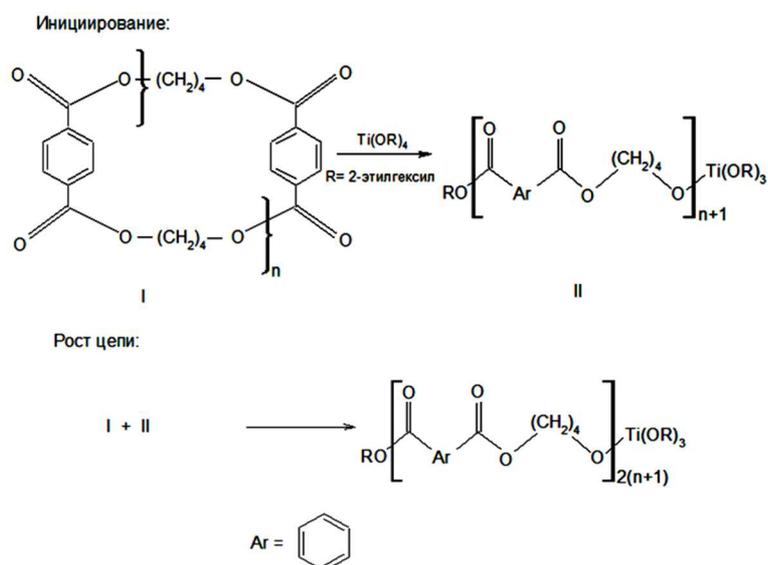


Рис. 2. Схема полимеризации ПБТ реакцией с открытием цикла из олигомеров цБТ [3]

Fig. 2. The scheme of cyclic butylene terephthalate polymerization with the reaction of cycle opening from oligomers of cyclic butylene terephthalate

Общепризнано, что для успешной полимеризации ПБТ с открытием цикла из цБТ необходимо выполнение трех условий:

- высокая чистота мономеров;
- хорошее смешение катализатора с олигомерами перед полимеризацией;
- высокая скорость или температура полимеризации (она должна быть завершена до кристаллизации).

Несмотря на многочисленные преимущества, процесс полимеризации с раскрытием кольца имеет некоторые недостатки. Так в процессе полимеризации с ростом молекулярной массы растет вязкость, которая в свою очередь может серьезно замедлить полимеризацию. Это означает, что температура полимеризации должна превышать температуру плавления полимера. В некоторых случаях это приводит к нежелательным побочным реакциям. Другая проблема заключается в наличии в смеси циклических олигомеров небольшого числа олигомеров с высокой температурой плавления и низкой растворимостью, которые не участвуют в полимеризации и не полностью включаются в линейный полимер [34].

ПБТ, полученный из цБТ полимеризацией с раскрытием цикла (пЦБТ), не только отличается

большой молекулярной массой, но и некоторыми механическими характеристиками от ПБТ, полученного классической поликонденсацией. Некоторые такие отличия были выявлены в работе Parton и др. [35], в которой исследовались образцы ПБТ и пЦБТ с примерно одинаковой молекулярной массой и остаточным содержанием мономеров. Было замечено, что образцы пЦБТ были более ломкими, чем ПБТ, но вместе с тем обладали большим модулем упругости при изгибе (2,2 ГПа для ПБТ и 3,2 ГПа для пЦБТ). Образцы пЦБТ при изгибе разрушались хрупко, а ПБТ имел предел текучести. Vaets полимеризовал пЦБТ с несколько иными параметрами полимеризации, но при механических испытаниях получил аналогичные результаты [36]. В нескольких других работах [37-40] исследовались пЦБТ, полученные при других катализаторах и условиях полимеризации, но принципиально новых результатов получено не было. Таким образом, если удастся увеличить ударную вязкость пЦБТ, он станет одним из лучших среди конструкционных термопластов с некоторыми уникальными преимуществами.

Наноконкомпозиты на основе пЦБТ

Композиционные материалы, в которых наполнитель имеет хотя бы один размер в нанометровом диапазоне, интенсивно развиваются в последнее десятилетие. Наноконкомпозиты позволяют достичь значительного улучшения механических, термических, эксплуатационных свойств полимерных материалов при низких содержаниях наполнителя (обычно не более 5%). Как правило, качественные изменения при переходе от микро- к наноконкомпозитам объясняют возросшим вкладом межфазных взаимодействий между полимером матрицы и нанонаполнителем с высокой удельной поверхностью. Одной из основных проблем в развитии наноконкомпозитов является агломерация частиц нанонаполнителей, и для получения высокоэффективных наноконкомпозитов необходим контроль дисперсии наночастиц в полимере матрицы. В этом аспекте, благодаря низкой вязкости олигомеров цБТ, полимер на их основе вызывает большой интерес как основа для суперконцентратов нанонаполнителей [41]. Интересным направлением исследований является повышение ударной вязкости пЦБТ введением в него углеродных нанотрубок (УНТ) [42-44].

Углеродные нанотрубки представляют собой протяженные цилиндрические структуры диаметром до нескольких десятков нанометров, состоящие из одной (однослойные) или нескольких (многослойные) графеновых плоскостей. Уникальные физические и механические свойства УНТ в

сочетании с их низкой плотностью и высокой удельной поверхностью позволяют рассматривать их как перспективный материал для наполнения пЦБТ. В работах [45, 46] были получены наноконкомпозиты пЦБТ/многослойные УНТ совместным размолом компонентов в шаровой мельнице с последующей полимеризацией *in situ* в процессе компрессионного формования. Выявлено, что УНТ не оказывают значимого влияния на степень кристалличности пЦБТ, хотя и выступают как зародыши кристаллообразования. Авторы этих работ показали увеличение температуры стеклования наноконкомпозита на 4-18 °С, что было объяснено ограничением сегментарной подвижности макромолекул пЦБТ. Также при оптимальном содержании многослойных УНТ 0,25-0,5 масс.% было достигнуто 50% увеличение модуля упругости при изгибе, прочности и ударной вязкости по Шарпи.

С целью повышения ударной вязкости Beats и др. вводили в пЦБТ малое количество многослойных УНТ (до 0,1 масс. %) [42-43]. В результате было достигнуто увеличение жесткости на 30%, прочности на 80%, работы разрушения на 30%, но при этом снизилась на 30% молекулярная масса пЦБТ.

В ряде оригинальных работ [47-49] Wu и др. модифицировали многослойным УНТ с помощью катализатора реакции полимеризации олигомерного цБТ с открытием цикла. В качестве катализатора был выбран оксид дибутиллолова (IV), который прививался по гидроксильным группам функционализированным УНТ. Таким образом модифицированные УНТ служили катализатором в реакции полимеризации, что привело к однородному распределению наночастиц в пЦБТ при их концентрации до 0,75 масс. %. Более высокие концентрации нанонаполнителя приводили к агломерации УНТ. При таком проведении полимеризации УНТ не снижают молекулярной массы пЦБТ и значительно увеличивают его степень кристалличности.

Существуют работы по созданию композитов пЦБТ/УНТ с высокими степенями наполнения [50]. Так Li и др. пропитывали однослойный УНТ раствором пЦБТ в хлороформе и получали композиты с содержанием нанонаполнителя до 64 масс. %. Это позволяло увеличить модуль упругости и прочность, соответственно, в 40 и 9 раз. Однако промышленное применение таких композитов выглядит сомнительно. Опубликован ряд работ по созданию электро- и теплопроводных наноконкомпозитов пЦБТ/УНТ [51-54].

Слоистые силикаты – одни из самых популярных нанонаполнителей для полимерных мате-

риалов. Они представляют собой минералы, основу структуры которых составляют слои, состоящие из тетраэдрических кремнекислородных и октаэдрических алюмо-магний-гидроксильных этажей. Различия между минералами определяются числом слоев и характером межслоевого промежутка. В качестве нанонаполнителей чаще всего используют такие слоистые силикаты как монтмориллонит и бентонит. Они состоят из слоев октаэдрической сетки, заключенной между двумя сетками кремнекислородных тетраэдров. Главные элементы структуры – кремнекислородный ион SiO_4 и алюмокислородный ион $\text{Al}(\text{O},\text{OH})_6$. Ион SiO_4 представляет собой правильный тетраэдр, в вершинах которого находятся атомы кислорода, а в центре – атом кремния. Ион $\text{Al}(\text{O},\text{OH})_6$ является правильным октаэдром, в центре которого расположен атом Al, а в вершинах – атомы кислорода и группы OH. Эти структурные единицы и образуют соответственно тетраэдрические и октаэдрические сетки. Слои имеют толщину около 1 нм и поперечные размеры от 30 нм до нескольких мкм в зависимости от конкретного слоистого силиката. Чтобы повысить совместимость гидрофильных слоистых силикатов к гидрофобным полимерам, их модифицируют. Наиболее известны модификации слоистых силикатов третичными или четвертичными катионами алкиламмония или алкилфосфония. Эти вещества вступают в ионообменные реакции с реакционно активными центрами на слоях слоистого силиката, снижают энергию поверхности слоев и увеличивают промежуток между его слоями. Создание нанокompозитов пЦБТ/слоистый силикат возможно двумя способами. Интеркаляция слоистого силиката за счет сдвиговых напряжений и его дисперсия в расплаве полимера [55-59] и полимеризация *in situ*, которая подразумевает сначала смешение слоистого силиката и циклического олигомера цБТ в растворе или расплаве, а затем интеркаляцию слоев в процессе полимеризации за счет диффундировавших в межслоевое пространство олигомеров цБТ [60-68].

Хотя рекордно низкая вязкость олигомеров цБТ позволяет надеяться на успешное создание нанокompозитов пЦБТ/слоистый силикат методом полимеризации *in situ*, на практике достичь эксфолированной структуры нанокompозитов получилось только в работах [60] и [67]. В остальных же работах была получена лишь интеркалированная структура. Этот эффект объясняется реорганизацией расплава олигомера цБТ во время реакции полимеризации с раскрытием цикла. Среди полученных результатов можно выделить выросшую тер-

мостабильность композитов на 8-10 °С в атмосфере азота, подавление кристаллизации цПБТ со стороны слоистого силиката при первом плавлении, некоторое снижения средней молекулярной массы у композита по сравнению с ненаполненным пЦБТ и сдвиг температуры реакции полимеризации с открытием цикла в сторону более высоких температур в присутствии монтмориллонита. Отдельно стоит отметить работу [68], в которой получили тройную смесь пЦБТ/изоцианат/монтмориллонит (клозит 30В) с интеркалированным монтмориллонитом. Такая смесь дополнительно увеличила совместимость между матрицей и пЦБТ и привела к увеличению ударной вязкости. Однако жесткость и прочность остались на уровне пЦБТ.

Еще одним перспективным направлением применения пЦБТ является его использование в качестве матрицы для стекло- и углепластиков. В этом ракурсе пЦБТ рассматривается как замена термореактивных смол, используемых в этих композитах сейчас. Многие работы посвящены совмещению пЦБТ как со стекловолокном [69-71], так и с углеволокном [72, 73], но достичь приемлемого результата пока не удастся. пЦБТ в качестве матрицы уступает по прочностным свойствам при использовании его в стеклопластиках и не может обеспечить достаточной защиты от ударных нагрузок в случае углепластиков.

Олигомеры цБТ как модификаторы каучуков

Олигомеры цБТ перспективно использовать в качестве модификаторов синтетических каучуков. С одной стороны, они могут выступать в роли усиливающего агента вместо сажи или неорганических наполнителей, а с другой снижают вязкость исходной смеси, выполняя одновременно две функции. Исследования показали, что в смеси с каучуками цБТ оказывают усиливающее действие как в состоянии частичной или полной полимеризации [74-76], так и в виде олигомеров [77]. В работах [74-76] исследовалось введение олигомеров цБТ в акрилонитрил-бутадиеновый каучук (БНК). При инициации полимеризации олигомеров цБТ в смеси с БНК при температуре 190 °С была достигнута его частичная полимеризация (около 11%). Дальнейший отжиг при повышенных температурах позволил довести степень полимеризации до 70-90%. Причем оба варианта значительно снижали коэффициент трения и скорость износа БНК. Введение олигомеров цБТ в различные каучуки без последующей полимеризации описано в работе [77]. Выявлен эффект усиливающего действия указанных олигомеров на каучуки с одновременным

снижением их вязкости. Также обнаружена зависимость этого эффекта от полярности каучука. Наиболее ярко она была выражена для полярных каучуков. Исследование зависимости морфологии полученных смесей от температуры смешения авторы продолжили в работе [78]. В ней они показали, что в стирол бутадиеновом каучуке повышение температуры улучшает распределение олигомеров цБТ в отличие от акрилонитрильного бутадиенового каучука, где морфология цБТ практически не зависит от температуры. Можно заметить, что олигомеры цБТ могут модифицировать не только каучуки, но и некоторые полимерные термопластичные материалы. Например, в работе [79] цБТ был использован как пластификатор в нанокompозите поликарбонат/многослойные УНТ.

ВЫВОДЫ

Благодаря своим уникальным характеристикам, циклический бутилентерефталат находит применение в новейших разработках химической промышленности. Он перспективен в качестве сырья для создания полимерных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами. Использование его в качестве сырья для синтеза пЦБТ обладает целым рядом преимуществ перед аналогичными процессами. Среди этих преимуществ получение высокомолекулярных полимеров полимеризацией с открытием цикла с комплексом ценных эксплуатационных свойств. Возможность такой полимеризации при сравнительно низких температурах при атмосферном давлении и отсутствии побочных продуктов реакции позволяет получать на выходе уже сформированное изделие.

При использовании бутилентерефталата в композитах из-за его рекордно низкой вязкости и низкой температуры плавления он нашел применение в качестве основы для суперконцентратов нанокompозитов. Пример такого использования циклического бутилентерефталата приведен в статье [80]. Полимеризация таких олигомеров в смеси с различными нанонаполнителями приводит к получению нанокompозитов с отличным дисперсионным распределением наночастиц и, как следствие, рядом высоких механических, термических характеристик.

Введение бутилентерефталата в каучуки позволяет достичь одновременно двух положительных эффектов. Во-первых, он работает как усиливающий агент, а во-вторых пластифицирует каучук. Ранее для этих целей использовались два типа разных добавок, обладающих антагонистическим эффектом.

Циклический бутилентерефталат является альтернативой терморезактивным матрицам при создании стекло- и углепластиков. Низкая вязкость цБТ позволит повысить технологичность углепластиков и стеклопластиков и расширить области их применения. К сожалению, в этом направлении еще существуют некоторые проблемы, препятствующие использованию цБТ в качестве связующего для стекло- и углеволокон, однако количество научных публикаций по данному вопросу позволяет надеяться, что они скоро будут разрешены.

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

1. **Ross S.D., Cobur E.R., Leach W.A., Robinson W.B.** Isolation of a cycle trimer from polyethylene terephthalate film. *J. Polymer Sci.* 1954. V. 13. P. 406-407. DOI: 10.1002/pol.1954.120137012.
2. **Brunelle D.J.** Cyclic oligomer chemistry. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 2008. V. 46. P. 1151. DOI: 10.1002/pola.22526.
3. **Brunelle D. J., Bradt J. E., Serth-Guzzo J., Takekoshi T., Evans T. L., Pearce E. J., Wilson P. R.** Semicrystalline polymers via ring-opening polymerization: Preparation and polymerization of alkylene phthalate cyclic oligomers. *Macromolecules.* 1998. V. 31. P. 4782-4790. DOI: 10.1021/ma971491j.
4. **Brunelle D.J., Takekoshi T.** US Patent N 5407984 Process for preparing macrocyclic polyester oligomers.
5. **Burch Jr. R.R., Dembek A.A., Lustig S.R., Spinu M.** US Patent N 6297330 B1. Polymerizations based on cyclic oligomer.
6. **Mohd Ishak Z.A., Karger-Kocsis J.** On the in-situ polymerization of cyclic butylene terephthalate oligomers: DSC and rheological studies. *Polym. Eng. Sci.* 2006. V.46. P. 743-750. DOI: 10.1002/pen.20486.
7. **Tripathy A.R., Elmoumni A., Winter H.H., MacKngith W.J.** Effects of catalyst and polymerization temperature on the in-situ polymerization of cyclic poly(butylene terephthalate) oligomers for composite applications. *Macromolecules.* 2005. V. 38. P. 709-715. DOI: 10.1021/ma0483874.
8. **Rösch M.** Verarbeitungshilfsmittel: Alles im Fluss (Processing aid: It's all a matter of flow). *Kunststoffe.* 2006. V. 96. P. 90-91.
9. **Hamb F.L., Trent L.C.** Synthesis of cyclic tris(ethyleneterephthalate). *J Polym Sci Polym Lett.* 1967. V. 5. P. 1057-1058. DOI: 10.1002/pol.1967.110051202.
10. **Nagahata R, Sugiyama J, Nakao Y, Asai M, Takeuchi K.** Selective synthesis of macrocyclic ethylene isophthalate dimer. *Macromolecules.* 2003. V. 36. P. 2582. DOI: 10.1021/ma0257191.
11. **Brunelle D.J., Bradt J.E., Serth-Guzzo J.** Semicrystalline polymers via ring-opening polymerization: preparation and polymerization of alkylene phthalate cyclic oligomers. *Macromolecules.* 1998. V. 31. P. 4782. DOI: 10.1021/ma971491j.
12. **Bryant J.J.L., Semlyen J.A.** Cyclic polyesters: 7. Preparation and characterization of cyclic oligomers from solution ring-chain reactions of poly(butylene terephthalate). *Polymer.* 1997. V. 38. N 17. P. 4531-4537. DOI: 10.1016/S0032-3861(96)01035-X.
13. **Nagahata R, Sugiyama J, Nakao Y, Hirata H.** Synthesis and microwave polymerization of single-sized macrocyclic monomeric precursors of poly(ethylene isophthalate). *Polym. Preprints.* 2003. V. 44. P. 1033.

14. **Nagahata R., Sugiyama J., Nakao Y., Asai M., Takeuchi K.** Selective synthesis of macrocyclic ethylene isophthalate dimer. *Macromolecules*. 2003. V. 36. P. 2582. DOI: 10.1021/ma0257191.
15. **Wood B.R., Hodge P., Semlyen J.A.** Cyclic polyesters. 1. Preparation by a new synthetic method using polymer supported reagents. *Polymer*. 1993. V. 34. P. 3052. DOI: 10.1016/0032-3861(93)90634-M.
16. **Hamilton S.C., Semlyen J.A., Haddleton D.M.** Cyclic polyesters: Part 8. Preparation and characterization of cyclic oligomers in six aromatic ester and ether-ester systems. *Polymer*. 1998. V. 39. P. 3241. DOI: 10.1016/S0032-3861(97)00467-9.
17. **Hall A.J., Hodge P., McGrail C.S.** Synthesis of a series of cyclic oligo(alkylidene isophthalate)s by cyclo-depolymerisation. // *Polymer*. 2000. V. 41. P.1239. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)00467-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)00467-9)
18. **Kamau S.D., Hodge P., Helliwell M.** Cyclo-depolymerization of poly(propylene terephthalate): some ring-opening polymerizations of the cyclic oligomers produced. *Polym. Adv. Technol.* 2003. V. 14. P. 492–501. DOI: 10.1002/pat.360.
19. **Bryant J.J.L., Semlyen J.A.** Cyclic polyesters. 6. Preparation and characterization of two series of cyclic oligomers from solution ring-chain reactions of poly(ethylene terephthalate). *Polymer*. 1997. V. 38. P. 2475. DOI: 10.1016/S0032-3861(96)00801-4.
20. **Tullo A.** Best of both worlds, Cyclic Corp. Hopes that a new twist on polybutylene terephthalate will create a niche. *Chemical and Engineering News*. 2002. V. 80. N 4. P. 22. DOI: 10.1021/cen-v080n044.p022.
21. **Nagahata R., Sugiyama J., Goyal M., Asai M., Ueda M., Takeuchi K.** Solid-phase thermal polymerization of macrocyclic ethylene terephthalate dimer using various transesterification catalysts. *J. Polym. Sci.: Part A. Polym. Chem.* 2000. V. 38. P. 3360. DOI: 10.1002/1099-0518(20000915)38:18<3360::AID-POLA140>3.0.CO;2-Y.
22. **Youk J.H., Kambour R.P., MacKnight W.J.** Polymerization of ethylene terephthalate cyclic oligomers with antimony trioxide. *Macromolecules*. 2000. V. 33. P. 3594. DOI: 10.1021/ma991838d.
23. **Youk J.H., Boulares A., Kambour R.P., Macknight W.J.** Polymerization of ethylene terephthalate cyclic oligomers with a cyclic dibutyltin initiator. *Macromolecules*. 2000. V. 33. P. 3600. DOI: 10.1021/ma9918396.
24. **Hubbard P., Brittain W.J., Simonsick W.J., Ross C.W.** Synthesis and ring-opening polymerization of poly(alkylene 2,6-naphthalenedicarboxylate) cyclic oligomers. *Macromolecules*. 1996. V. 29. P. 8304. DOI: 10.1021/ma960850s.
25. **Burch R.R., Lusig S.R., Spinu M.** Synthesis of cyclic oligoesters and their rapid polymerization to high molecular weight. *Macromolecules*. 2000. V. 33. P. 5053. DOI: 10.1021/ma000278b.
26. **Berr C.E.** Isolation of a cyclic dimer during synthesis of polyethylene isophthalate. *J. Polym. Sci.* 1955. V. 15. P. 591. DOI: 10.1002/pol.1955.120158025.
27. **Brunelle D.J., McDermott J.B.** US Patent N 5231161 Method for preparation of macrocyclic poly(alkylene dicarboxylate) oligomers from bis(hydroxyalkyl) dicarboxylates.
28. **Pang K., Kotek R., Tonelli A.** Review of conventional and novel polymerization processes for polyesters. *Prog. Polym. Sci.* 2006. V. 31. P. 1009–1037. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2006.08.008.
29. **Chen H., Yu W., Zhou C.** Entropically-driven ring-opening polymerization of cyclic butylene terephthalate: Rheology and kinetics. *Polym. Eng. Sci.* 2012. V. 52. N 1. P. 91–101. DOI: 10.1002/pen.22050.
30. **Wu C.-M., Huang C.-W.** Melting and crystallization behavior of copolymer from cyclic butylene terephthalate and polycaprolactone. *Polym. Eng. Sci.* 2011. V. 51. N 5. P. 1004–1013. DOI: 10.1002/pen.21910.
31. **Tripathy A.R., Elmoumni A., Winter H.H., MacKnight W.J.** Effects of catalyst and polymerization temperature on the in-situ polymerization of cyclic poly(butylene terephthalate) oligomers for composite applications. *Macromolecules*. 2005. V. 38. N 3. P. 709–715. DOI: 10.1021/ma0483874.
32. **Cyclics. CBT160.** Datasheet, available online: www.cyclics.com (Accessed September 28, 2009).
33. **Arkema. Fascat4105.** Datasheet, available online: www.arkema.com (Accessed September 28, 2009).
34. **Tobias A., Miguel S.** A Review of the Recent Advances in Cyclic Butylene Terephthalate Technology and its Composites. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 2016. V. 0. P. 1–45. DOI: 10.1080/10408436.2016.1160820.
35. **Parton H., Baets J., Lipnik P., Goderis B., Devaux J., Verpoest I.** Properties of poly(butylene terephthalate) polymerized from cyclic oligomers and its composites. *Polymer*. 2005. V. 46. N 23. P. 9871–9880. DOI: 10.1016/j.polymer.2005.07.082.
36. **Baets J.** Toughening of in-situ polymerized cyclic butyleneterephthalate for use in continuous fiber reinforced thermoplastic composites. Leuven, Belgium: Dept. of Metallurgy and Materials Engineering, Katholieke Universiteit Leuven. 2008.
37. **Miller S.** Macrocyclic polymers from cyclic oligomers of poly(butylene terephthalate). Amherst: University of Massachusetts Amherst. 1998. 275 p.
38. **Abt T., Sanchez-Soto M., Martinez de Ilarduya A.** Toughening of in-situ polymerized cyclic butylene terephthalate by chain extension with a bifunctional epoxy resin. *Eur. Polym. J.* 2012. V. 48. P.163–171. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2011.10.017.
39. **Balogh G.** Development of cyclic butylene terephthalate matrix composites. Budapest, Hungary: Dept. of Polymer Engineering, Budapest University of Technology and Economics. 2012. 13 p.
40. **Li Z., Downes R., Liang Z.** In situ polymerized pCBT composites with aligned carbon nanotube buckypaper: structure and properties. *Macromol. Chem. Phys.* 2015. V. 216. N 3. P. 292–300. DOI: 10.1002/macp.201400443.
41. **Чуков Н.А., Микитаев М.А.** Циклический полибутилен-терефталат как основа для суперконцентратов нанонаполнителей. VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи. Сборник материалов. М.: ИМЕТ РАН. 2016. С. 435.
42. **Чуков Н.А., Микитаев М.А.** Cyclic butylene terephthalate as the base for superconcentrates of nano fillers. VI All Russian conference on nano materials with elements of scientific scholl for butylene the youth. Proceedings. M.: IMET RAS. 2016. P. 435 (in Russian).
42. **Baets J., Godara A., Devaux J., Verpoest I.** Toughening of polymerized cyclic butylene terephthalate with carbon nanotubes for use in composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manufact.* 2008. V. 39. N 11. P. 1756–1761. DOI: 10.1016/j.compositesa.2008.08.004.
43. **Baets J., Godara A., Devaux J., Verpoest I.** Toughening of isothermally polymerized cyclic butylene terephthalate for use in composites. *Polym. Degrad. Stab.* 2010. V. 95. N 3. P. 346–352. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.11.005.
44. **Broza G., Kwiatkowska M., Roslaniec Z., Schulte K.** Processing and assessment of poly(butylene terephthalate) nanocomposites reinforced with oxidized single wall carbon

- nanotubes. *Polymer*. 2005. V. 46(16). P. 5860–5867. DOI: 10.1016/j.polymer.2005.05.073.
45. **Romhany G., Vigh J., Thomann R., Karger-Kocsis J., Sajo I.E.** pCBT/MWCNT nanocomposites prepared by in situ polymerization of CBT after solid-phase highenergy ball milling of CBT with MWCNT. *Macromolec. Mater. Eng.* 2011. V. 296. N 6. P. 544–550. DOI: 10.1002/mame.201000381.
 46. **Wu D., Wu L., Yu G., Xu B., Zhang M.** Crystallization and thermal behavior of multiwalled carbon nanotube/poly(butylene terephthalate) composites. *Polym. Eng. Sci.* 2008. V. 48. N 6. P. 1057–1067. DOI: 10.1002/pen.21049.
 47. **Fang H., Wu F.** Nonisothermal crystallization kinetics of poly(butylene terephthalate)/multiwalled carbon nanotubes nanocomposites prepared by in situ polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* 2014. V. 131. N 19. P. 40849. DOI: 10.1002/app.40849.
 48. **Wu F., Yang G.** Synthesis and properties of poly(butylene terephthalate)/multiwalled carbon nanotube nanocomposites prepared by in situ polymerization and in situ compatibilization. *J. Appl. Polym. Sci.* 2010. V. 118. N 5. P. 2929–2938. DOI: 10.1002/app.32625.
 49. **Wu F., Yang G.** Poly(butylene terephthalate)-functionalized MWNTs by in situ ring-opening polymerization of cyclic butylene terephthalate oligomers. *Polym. Adv. Technol.* 2011. V. 22. N 10. P. 1466–1470. DOI: 10.1002/pat.1762.
 50. **Li Z., Downes R., Liang Z.** In situ polymerized pCBT composites with aligned carbon nanotube buckypaper: structure and properties. *Macromol. Chem. Phys.* 2015. V. 216. N 3. P. 292–300. DOI: 10.1002/macp.201400443.
 51. **Kim S.Y., Noh Y.J., Yu J.** Improved thermal conductivity of polymeric composites fabricated by solvent free processing for the enhanced dispersion of nanofillers and a theoretical approach for composites containing multiple heterogeneities and geometrized nanofillers. *Compos. Sci. Technol.* 2014. V. 101. P. 79–85. DOI: 10.1016/j.compscitech.2014.06.028.
 52. **Kim S.Y., Noh Y.J., Yu J.** Prediction and experimental validation of electrical percolation by applying a modified micromechanics model considering multiple heterogeneous inclusions. *Compos. Sci. Technol.* 2015. V. 106. P. 156–162. DOI: 10.1016/j.compscitech.2014.11.015.
 53. **Noh Y.J., Pak S.Y., Hwang S.H., Hwang J.Y., Kim S.Y., Youn J.R.** Enhanced dispersion for electrical percolation behavior of multi-walled carbon nanotubes in polymer nanocomposites using simple powder mixing and in situ polymerization with surface treatment of the fillers. *Compos. Sci. Technol.* 2013. V. 89. P. 29–37. DOI: 10.1016/j.compscitech.2013.09.013.
 54. **Noh Y., Kim H., Kim S.** Carbon nanotube mat reinforced thermoplastic composites with a polymerizable, low-viscosity cyclic butylene terephthalate matrix. *Macromol. Res.* 2014. V. 22. N 11. P. 1183–1189. DOI: 10.1007/s13233-014-2171-1.
 55. **Berti C., Fiorini M., Sisti L.** Synthesis of poly(butylene terephthalate) nanocomposites using anionic clays. *Eur. Polym. J.* 2009. V. 45. N 1. P. 70–78. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2008.09.039.
 56. **Chang Y.-W., Kim S., Kyung Y.** Poly(butylene terephthalate)-clay nanocomposites prepared by melt intercalation: morphology and thermomechanical properties. *Polym. Int.* 2005. V. 54. N 2. P. 348–353. DOI: 10.1002/pi.1686.
 57. **Hwang S.-S., Liu S.-P., Hsu P.P., Yeh J.-M., Chang K.-C., Lai Y.-Z.** Effect of organoclay on the mechanical/thermal properties of microcellular injection molded PBT-clay nanocomposites. *Int. Commun. Heat Mass Transf.* 2010. V. 37. N 8. P. 1036–1043. DOI: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2010.06.010.
 58. **Li X., Kang T., Cho W.-J., Lee J.-K., Ha C.-S.** Preparation and characterization of poly(butylene terephthalate)/organoclay nanocomposites. *Macromol. Rapid Commun.* 2001. V. 22. N 16. P. 1306–1312. DOI: 10.1002/1521-3927(20011101)22:16<1306::AID-MARC1306>3.0.CO;2-I.
 59. **Xiao J., Hu Y., Wang Z., Tang Y., Chen Z., Fan W.** Preparation and characterization of poly(butylene terephthalate) nanocomposites from thermally stable organic-modified montmorillonite. *Eur. Polym. J.* 2005. V. 41. N 5. P. 1030–1035. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2004.11.025.
 60. **Berti C., Binassi E., Colonna M., Fiorini M., Zuccheri T., Karanam S., Brunelle D.J.** Improved dispersion of clay platelets in poly(butylene terephthalate) nanocomposite by ring-opening polymerization of cyclic oligomers: Effect of the processing conditions and comparison with nanocomposites obtained by melt intercalation. *J. Appl. Polym. Sci.* 2009. V. 114. N 5. P. 3211–3217. DOI: 10.1002/app.30957.
 61. **Dion R.P., Bank D.H., Beebe M.C., Walia P., LeBaron C., Oelberg J.D., Barger M.A.** Patent US 0059768 A1 Paquette, and M.D. Read, Polymerized macrocyclic oligomer nanocomposite compositions.
 62. **Hong Y., Yoon H., Lim S.** Preparation of PBT/clay nanocomposites using supercritical process. *Int. J. Precis. Eng. Manuf.* 2009. V. 10. N 3. P. 115–118. DOI: 10.1007/s12541-009-0055-7.
 63. **Lanciano G., Greco A., Maffezzoli A., Mascia L.** Effects of thermal history in the ring opening polymerization of CBT and its mixtures with montmorillonite on the crystallization of the resulting poly(butylene terephthalate). *Thermochim. Acta.* 2009. V. 493. N 1–2. P. 61–67. DOI: 10.1016/j.tca.2009.04.004.
 64. **McLauchlin A., Bao X., Zhao F.** Organoclay polybutylene terephthalate nanocomposites using dual surfactantmodified montmorillonite prepared by the masterbatch method. *Appl. Clay Sci.* 2011. V. 53. N 4. P. 749–753. DOI: 10.1016/j.clay.2011.07.006.
 65. **Tripathy A.R., Burgaz E., Kukureka S.N., MacKnight W.J.** Poly(butylene terephthalate) nanocomposites prepared by in-situ polymerization. *Macromolecules.* 2003. V. 36. N 23. P. 8593–8595. DOI: 10.1021/ma021364+.
 66. **Wan C., Zhao F., Bao X., Kandasubramanian B., Duggan M.** Surface characteristics of polyhedral oligomeric silsesquioxane modified clay and its application in polymerization of macrocyclic polyester oligomers. *J. Phys. Chem. B.* 2008. V. 112. N 38. P. 11915–11922. DOI: 10.1021/jp805259q.
 67. **Wu F.M., Yang G.S.** Poly(butylene terephthalate)/organoclay nanocomposites prepared by in-situ bulk polymerization with cyclic poly(butylene terephthalate). *Mater. Lett.* 2009. V. 63. N 20. P. 1686–1688. DOI: 10.1016/j.matlet.2009.05.011.
 68. **Abt T., Bou J.J., Sanchez-Soto M.** Isocyanate toughening of pCBT/organoclay nanocomposites with exfoliated structure and enhanced mechanical properties. *Express Polym. Lett.* 2014. V. 8(12). P. 953–966. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2014.96.
 69. **Parton H., Verpoest I.** In situ polymerization of thermoplastic composites based on cyclic oligomers. *Polym. Compos.* 2005. V. 26. N 1. P. 60–65. DOI: 10.1002/pc.20074.
 70. **Mader E., Gao S.-L., Plonka R., Wang J.** Investigation on adhesion, interphases, and failure behaviour of cyclic butylene terephthalate CBT/glass fiber composites. *Compos. Sci. Technol.* 2007. V. 67. N 15–16. P. 3140–3150. DOI: 10.1016/j.compscitech.2007.04.014.
 71. **Durai Prabhakaran R.T., Pillai S., Charca S., Osh-kovr S., Knudsen H., Andersen T., Bech J., Thomsen O., Lilholt H.**

- Effect of polymer form and its consolidation on mechanical properties and quality of glass/pbt composites. *Appl. Compos. Mater.* 2014. V. 21. N 2. P. 301–324. DOI: 10.1007/s10443-013-9340-9.
72. **Archer E., Mulligan R., Dixon D., Buchanan S., Stewart G., McIlhagger A.** An investigation into thermoplastic matrix 3D woven carbon fibre composites. *J. Reinf. Plast. Compos.* 2012. V. 31. N 13. P. 863–873. DOI: 10.1177/0731684412449065.
73. **Abt T., Karger-Kocsis J., Sanchez-Soto M.** Toughened carbon fiber fabric-reinforced pCPT composites. *Polym. Compos.* 2014. V. 7. P. 138. DOI: 10.1002/pc.23314.
74. **Karger-Kocsis J., Felhos D., Bárány T., Czigány T.** Hybrids of HNBR and in situ polymerizable cyclic butylene terephthalate (CBT) oligomers: Properties and dry sliding behavior. *Express Polym. Lett.* 2008. V. 2. P. 520–527. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2008.62.
75. **Xu D., Karger-Kocsis J., Apostolov A.A.** Hybrids from HNBR and in situ polymerizable cyclic butylene terephthalate (CBT): Structure and rolling wear properties. *Eur. Polym. J.* 2009. V. 45. P. 1270–1281. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2008.11.029.
76. **Xu D., Karger-Kocsis J.** Rolling and sliding wear properties of hybrid systems of uncured/cured HNBR and partly polymerized cyclic butylene terephthalate (CBT). *Tribol. Int.* 2010. V. 43. P. 289–298. DOI: 10.1016/j.triboint.2009.06.008.
77. **Halász I.Z., Bárány T.** Novel bifunctional additive for rubbers: Cyclic butylene terephthalate oligomer. *Period. Polytech. Mech. Eng.* 2015. V. 59. P. 182–188. DOI: 10.3311/PPme.8321.
78. **Halász I.Z., Bárány T.** Phase Morphology and Mechanical Properties of Cyclic Butylene Terephthalate Oligomer-Containing Rubbers: Effect of Mixing Temperature. *Materials.* 2016. V. 9. N 9. P. 722–733. DOI: 10.3390/ma9090722.
79. **Tzounis L., Gartner T., Liebscher M., Potschke P., Stamm M., Voit B., Heinrich G.** Influence of a cyclic butylene terephthalate oligomer on the processability and thermoelectric properties of polycarbonate/MWCNT nanocomposites. *Polymer.* 2014. V. 55. N 21. P. 5381–5388. DOI: 10.1016/j.polymer.2014.08.048.
80. **Мдиванова И.Р., Хакулова Д.М., Абазова О.А., Мамхегов Р.М., Жанситов А.А., Харишова С.Ю., Микитаев А.К.** Исследование термических и теплофизических свойств композиционных материалов на основе полиэтилентерефталата и суперконцентратов слоистосиликатных частиц в циклическом бутилентерефталате. *Пластические массы.* 2015. № 5–6. С. 61–63.
- Mdivanova I.R., Khakulova D.M., Abazova O.A., Mamkhegov R.M., Zhansitov A.A., Kharishova S.Yu., Mikitaev A.K.** Study of thermal and heat physical properties of composite materials on the basis of polyethylene terephthalate and super concentrates of layered silicate particles in cyclic butylene terephthalate. *Plastich. Massy.* 2015. N 5-6. P. 61-63 (in Russian).

Поступила в редакцию 27.12.2016
Принята к опубликованию 05.05.2017

Received 27.12.2016
Accepted 05.05.2017