

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ЭПОКСИДИРОВАНИЕ ОЛЕОКСА И РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

В.И. Чурсин

Вячеслав Иванович Чурсин

Московский государственный университет дизайна и технологий, ул. Садовническая, 33, Москва, Российская Федерация, 117997

E-mail: mars8848@rambler.ru

В работе исследован процесс окислительного эпоксидирования продукта оксиглицированной олеиновой кислоты (олеокс), а также многотоннажных растительных масел: подсолнечного, кукурузного, рапсового и льняного. Окисление проводили с использованием перекиси водорода, надмуравьиной и надуксусной кислот, которые были получены in situ с использованием соответствующих концентрированных кислот и водного раствора перекиси водорода. Кинетику окисления оценивали по накоплению пероксидных соединений, значению йодного числа и показателю преломления. Конечные продукты окисления исследовали на содержание эпоксидных и альдегидных групп. Показано, что при эпоксидировании олеокса надперекисями кислот интермедиаты муравьиной кислоты образуются и распадаются быстрее, чем аналогичные продукты уксусной кислоты, что отражается на характере изменений значений йодного и пероксидного чисел в начальной стадии процесса. В результате распада гидропероксидных производных олеокса образуются альдегиды и эпоксиды, общее содержание которых в продуктах окисления составляет от 3,71 до 3,84 %. Экспериментально показано, что окисление олеокса при температурах 55 и 65 °С существенным образом не сказывается на динамике изменения йодного числа. Содержание альдегидных групп в продуктах окисления, полученных при таких температурах, снижается. Сделан вывод о целесообразности проведения процесса окисления олеокса при температурах не выше 45-50 °С, что позволяет обеспечить максимальное содержание реакционноспособных групп в модифицированном продукте. При исследовании окисления растительных масел установлено, что наиболее высокая скорость окисления характерна для льняного масла, в котором содержится наибольшее количество линоленовой кислоты (46%), являющейся, по-видимому, инициатором окислительных процессов. Степень эпоксидирования растительных масел значительно ниже аналогичного показателя для олеокса, что вероятно связано с высокой степенью окисления непредельных связей в маслах, содержащих большое количество полиненасыщенных кислот, являющихся "катализаторами" процесса окисления. Относительно высокое содержание альдегидных и эпоксидных групп в продуктах окисления подсолнечного масла позволяет говорить о перспективности получения на его основе материалов для жирового дубления.

Ключевые слова: замша, эпоксидирование, растительные масла, кинетика, пероксидное число, йодное число

OXIDATIVE EPOXIDATION OF OLEOX AND VEGETABLE OILS**V.I. Chursin**

Vyacheslav I. Chursin

Moscow State University of Design and Technology, Sadovnicheskaya st., 33, Moscow, 117997, Russia

E-mail: mars8848@rambler.ru

We have studied the oxidative epoxidation product of ethoxylated oleic acid (oleox) and tonnage vegetable oils: sunflower, corn, rapeseed and flax. The oxidation was carried out using hydrogen peroxide, peracetic acid and performic, which were obtained in situ using the appropriate acids and concentrated aqueous solution of hydrogen peroxide. The kinetics of oxidation was evaluated on the accumulation of the peroxide compounds, the iodine value and the number of refractive index. The final oxidation products were examined for the content of epoxy and aldehyde groups. It was shown that at the epoxidation of oleox with superoxide acids the intermediates of formic acid formed and loss faster than similar products of acetic acid. It is reflected on the character of changes in the values of iodine and peroxide value at the initial step of the process. As a result of the decomposition of the hydroperoxide derivatives the oleox aldehydes and epoxides are formed. The total content of oxidation products is changed from 3.71 to 3.84 %. It was experimentally shown that the oleox oxidation at temperatures of 55 and 65 °C did not substantially affect the dynamics of change in the number of iodine. The content of aldehyde groups in the oxidation products obtained at these temperatures is reduced. It was concluded that the oleox oxidation necessary to carry out at temperatures above 45-50 °C. It allows to obtain the maximum content of reactive groups in the modified product. At vegetable oils oxidation study, it was found that the linseed oil has the highest oxidation rate, which contains the greatest amount of linolenic acid (46%), that probably initiates the oxidation processes. The degree of epoxidation of vegetable oils is much lower than that of oleox, probably due to a high degree of oxidation of unsaturated bonds in oils containing large amounts of polyunsaturated acids, which are the "catalysts" of the oxidation process. Relatively high levels of aldehyde and epoxy groups in sunflower oil oxidation products allows us to speak about the prospects of getting on its base materials for tanning fat.

Key words: suede, epoxidation, vegetable oils, kinetics, peroxide value, iodine number

Для цитирования:

Чурсин В.И. Окислительное эпексидирование олеокса и растительных масел. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 3. С. 83–89.

For citation:

Chursin V.I. Oxidative epoxidation of oleox and vegetable oils. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 3. P. 83–89.

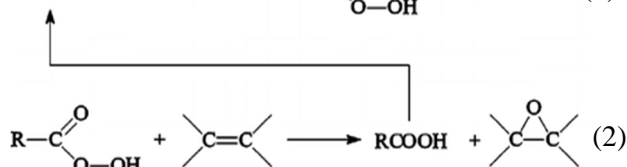
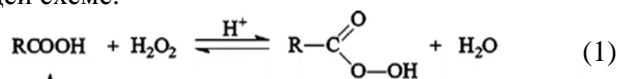
Кожа типа замши, обладающая уникальными характеристиками, широко используется для изготовления верхней одежды, обивки автомобильных салонов, при изготовлении фильтрующих протирачных материалов для ухода за оптическими приборами [1]. Натуральная замша вырабатывается по технологии, предусматривающей удаление лицевого слоя, и последующее жирование в присутствии ворваней с обязательной продувкой воздухом, способствующей окислению непредель-

ных компонентов жира. В процессе окисления образуются альдегиды и эпоксиды, обладающие дубящим действием, а жирующие компоненты обволакивают структурные элементы дермы, обеспечивая необходимые потребительские свойства готовой кожи. Представляется интересной и практически значимой разработка готового препарата, с помощью которого можно проводить замшевание в типовых технологических условиях кожевенного предприятия. Основой для получения таких продуктов может служить возобновляемое сырье –

растительные масла [2, 3]. Для интенсификации процесса окисления масел предложено использование надкислот, получаемых *in situ* при взаимодействии пероксида водорода с муравьиной или уксусной кислотой [4, 5].

Согласно современным представлениям [6], при окислении масел молекулярным кислородом молекула последнего присоединяется к свободным углеводородным радикалам, образующимся в результате отщепления водорода от углеводородного радикала жирных кислот, в том числе и от непредельных. Как правило, начальный период окисления характеризуется образованием гидроперекисей, в которых один из атомов кислорода пероксидной группы имеет свободную валентность. Эти радикалы отличаются высокой активностью. В процессе последующего окисления при температуре до 50 °С образуются также альдегиды и кетоны. При окислении, например, олеиновой кислоты наибольшему воздействию кислорода подвергается не двойная связь, а метиленовая группа, находящаяся рядом с двойной связью [6]. Гидроперексиды могут образовывать лабильные циклические соединения, которые легко распадаются с образованием альдегидов. При взаимодействии гидроперексидов с двойными связями радикалов ненасыщенных жирных кислот образуются эпоксидные соединения. Процесс окисления активируется, помимо физических факторов, в присутствии свободных жирных кислот и перекисей. Все продукты окисления реакционноспособны и при взаимодействии с функциональными группами белка обеспечивают эффект жирового дубления при получении замши.

В ряде работ для эпоксицирования растительных масел используются надкислоты [4, 5], которые реагируют непосредственно по двойным связям непредельных жирных кислот по следующей схеме:



Образующиеся оксиановые циклы достаточно лабильны и при повышении температуры или увеличения кислотности разрушаются с образованием ряда побочных продуктов [3, 6].

Целью настоящей работы является исследование кинетики окисления растительных масел в присутствии пероксида водорода (ПВ) и органических кислот и оценка свойств модифицированных

продуктов, что позволит выбрать оптимальные условия их модификации и обеспечит синтез продуктов, которые могут быть использованы в качестве жирующих и дубящих соединений в производстве натуральной замши.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных соединений использовали растительные масла: кукурузное (ГОСТ 8808-2000), рапсовое (ГОСТ 31759-2012), подсолнечное (ГОСТ 1129-2013), льняное (ГОСТ 5791-81), а также продукт на основе оксиэтилированной олеиновой кислоты – Олеокс 7 (производства ОАО "ПО" "ТОС" ТУ-6-14-286-78). Для окисления использовали надкислоты на основе уксусной или муравьиной кислоты, полученные путем смешения исходных кислот с пероксидом водорода при различном соотношении компонентов. Реакцию окисления проводили при температуре 45 °С и постоянном перемешивании на лопастной мешалке. Температуру реакционной смеси контролировали с помощью цифрового термометра с выносным датчиком Hi 98509 Checktemp 1 фирмы Hanna Instruments. Кинетику процесса окисления оценивали по изменению йодного и пероксидного чисел [7], а также по показателю преломления реакционной среды. В продуктах окисления определяли эпоксидное и ацетильное число [8].

Предварительные эксперименты по оценке эффективности различных окислительных систем проводили на олеоксе, в составе которого присутствует олеиновая кислота, обуславливающая йодное число этого продукта в пределах 38-40. Окисление проводили в гетерогенной системе, образующейся при диспергировании олеокса в водной среде, при мольных соотношениях пероксид:олеокс – 0,28 (в пересчете на двойные связи) и пероксид:кислота – 0,45. Результаты эксперимента представлены на рис. 1 и 2.

Из рис. 1 следует, что с увеличением продолжительности реакции йодное число, являющееся основным показателем, характеризующим скорость процесса окисления, снижается до 10-13%, и трансформация олеокса под действием ПВ идет более интенсивно. Различия в действии пероксида в присутствии кислот связаны с тем, что на первой стадии процесса, наряду с окислением олеокса, происходит образование лабильных интермедиатов надкислот [9], которые, являясь активными переносчиками кислорода, обеспечивают непосредственное эпоксицирование олеокса. При этом интермедиаты муравьиной кислоты образуются и

распадаются быстрее, чем аналогичные продукты уксусной кислоты, что отражается на характере изменений значений йодного и пероксидного чисел в начальной стадии процесса. Следует отметить тот факт, что завершению стадии образования свободных радикалов при окислении олеокса ПВ (максимальному изменению значений йодного числа на рис. 1) по времени соответствует достижение предельных величин пероксидного числа (рис. 2). Далее процессы окисления и эпоксидирования олеокса, исходя из характера изменения йодного числа, описываются линейной зависимостью.

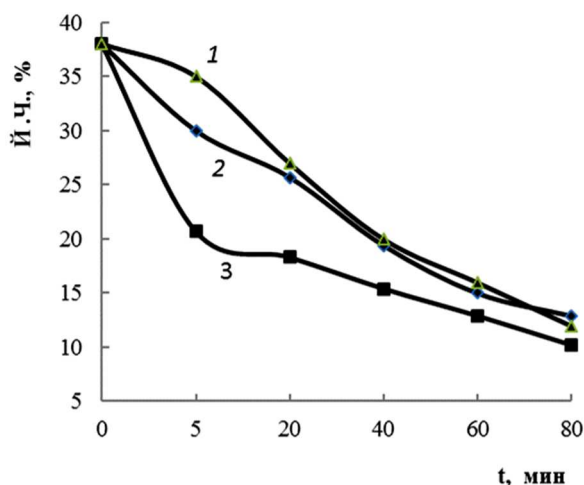


Рис. 1. Кинетика изменения йодного числа Й.Ч. (%) в процессе окисления олеокса кислотами: 1 – надмуравьиной, 2 – надуксусной и 3 – пероксидом водорода
Fig. 1. Kinetics of changes in iodine value I.V. (%) during the oleoex oxidation with acids: 1 – performic, 2 – peracetic and 3 – hydrogen peroxide

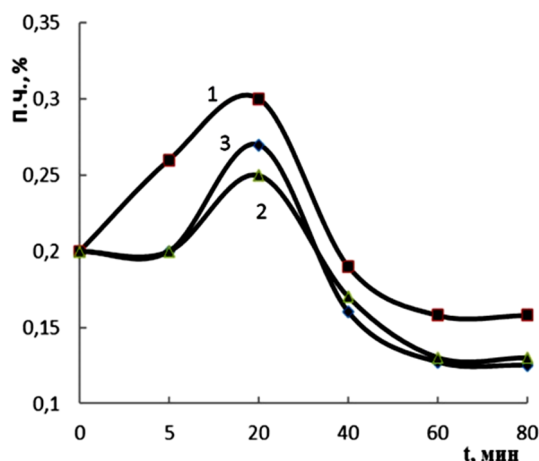


Рис. 2. Кинетика изменения перекисного числа П.Ч. (%) в процессе окисления олеокса кислотами: 1 – надмуравьиной, 2 – надуксусной и 3 – пероксидом водорода
Fig. 2. Kinetics of changes in peroxide number P.N. (%) during the oleoex oxidation with acids: 1 – performic, 2 – peracetic and 3 – hydrogen peroxide

В результате распада гидропероксидных соединений образуются альдегиды и эпоксиды, общее содержание которых в продуктах окисления олеокса составляет от 3,71 до 3,84% (табл. 1).

Как следует из результатов, представленных в табл. 1, относительно высокое содержание эпоксидных и альдегидных групп в продуктах окисления олеокса характерно для вариантов обработки в присутствии ПВ и в системе ПВ-уксусная кислота.

Таблица 1

Характеристика продуктов окисления олеокса (соотношение ПВ:двойная связь - 0,28 моль, соотношение пероксид : кислота - 0,45 моль)

Table 1. Parameter of oxidation products of oleoex (ratio of HP: double bond - 0.28 mol, ratio of peroxide: acid - 0.45 mol)

Показатель	ПВ	ПВ + муравьиная кислота	ПВ + уксусная кислота
Альдегидное число	1,34	1,47	1,45
Эпоксидное число	2,5	2,24	2,3
Степень конверсии (по йодному числу), %	68,4	68,4	66,1
Степень эпоксидирования, %	41,7	37,3	38,3

Поэтому дальнейшие исследования по эпоксидированию олеокса проводили в системе ПВ-уксусная кислота при мольном соотношении 0,23 и 0,9. Результаты эксперимента (рис. 3) свидетельствуют о том, что при меньшем количестве ПВ в реакционной смеси пероксидное число в начальный период снижается за счет его расходования на образование надуксусной кислоты. Вследствие этого процесс эпоксидирования несколько замедляется, но затем интенсивность его увеличивается. Двухкратное увеличение расхода ПВ по отношению к уксусной кислоте не сказывается существенным образом на процессе эпоксидирования, как это следует из сравнения зависимостей на рис. 1 и 2.

Учитывая результаты определения реакционноспособных групп в продуктах окисления олеокса, представленные в табл. 2, можно предположить, что при указанных соотношениях компонентов реакционной смеси имеет место молекулярный механизм взаимодействия, в соответствии с которым осуществляется присоединение образовавшейся надуксусной кислоты непосредственно к непредельным группам олеокса [10].

В пользу этого свидетельствуют высокие значения эпоксидных чисел и степень конверсии непредельных связей. Экспериментальные данные по окислению олеокса, полученные при увеличении соотношения ПВ:олеокс с 0,28 до 0,56 и 0,84

указывают на интенсификацию этого процесса, что выражается в практически линейной зависимости изменения йодного числа от времени окисления.

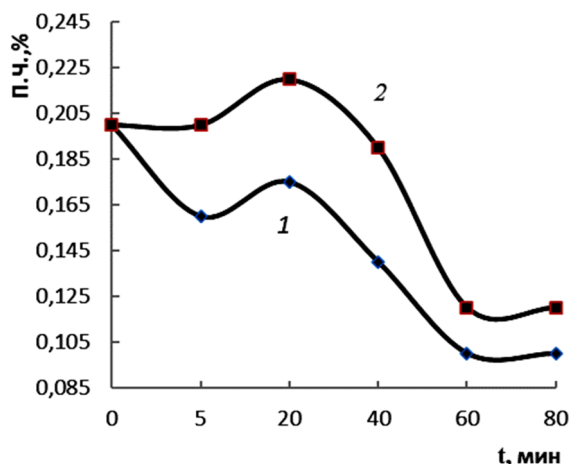


Рис. 3. Кинетика изменения перекисного числа П.Ч. (%) в процессе окисления олеокса системой ПВ : уксусная кислота при соотношении 0,23 (1) и 0,9 (2)

Fig. 3. Kinetics of changes in peroxide number P.N. (%) during the oleox oxidation with system HP: acetic acid at the ratio of 0.23 (1), 0.9 (2)

Таблица 2

Характеристика продуктов окисления олеокса системой ПВ : уксусная кислота
Table 2. Characteristic of oxidation products of oleox with the system HP : acetic acid

Показатель	Соотношение ПВ:кислота	
	0,23	0,9
Альдегидное число	2,37	1,4
Эпоксидное число	3,1	2,9
Степень конверсии (по йодному числу), %	71,1	68,4
Степень эпексидирования, %	51,7	48,3

Для продуктов окисления олеокса, полученных при высоких концентрациях ПВ относительно двойных связей, характерны низкие значения альдегидных и эпоксидных чисел, что свидетельствует о дальнейшей деструкции продуктов окисления олеокса с образованием кислот и разрушением оксиранового цикла, ускоряющимся в кислой среде [9]. С точки зрения поставленной в работе цели, а именно, получения продукта с максимальным содержанием реакционноспособных соединений, такие концентрации использовать нецелесообразно.

Следует обратить внимание на тот факт, что для всех исследованных систем характерно установление практически одинаковых значений йодного числа продуктов окисления, что может

свидетельствовать о невозможности полного окисления олеокса. Можно предположить, что причиной этого является наличие окисленной непредельной кислоты в реакционной смеси.

Экспериментально показано, что окисление олеокса при температурах 55 и 65 °С существенным образом не сказывается на динамике изменения йодного числа, как при использовании ПВ, так и в присутствии системы ПВ-уксусная кислота. В то же время отмечено, что увеличение температуры реакционной системы ПВ-уксусная кислота до 65 °С, приводит к более интенсивному снижению значений перексидного числа в процессе эпексидирования. Влияние температуры процесса на характеристики продуктов окисления олеокса представлено в табл. 3

При анализе представленных данных следует отметить повышение степени конверсии олеокса (по йодному числу), и при этом снижение степени эпексидирования, что, по-видимому, можно объяснить ускоренным разложением оксиранового цикла при повышенной температуре окисления.

Таблица 3

Характеристика продуктов окисления олеокса в зависимости от температуры
Table 3. Characteristic of oxidation products of oleox depending on the temperature

Показатель	Соотношение ПВ:олеокс – 0,28		Соотношение (ПВ:кислота) : олеокс – 0,55	
	55	65	55	65
	Альдегидное число	1,1	1,03	1,3
Эпоксидное число	2,1	2	2,1	2
Степень конверсии (по йодному числу), %	63,2	64,7	65,3	68,4
Степень эпексидирования, %	35,0	33,3	35,0	33,3

Содержание альдегидных групп в продуктах окисления, полученных при более высоких температурах, также снижается. Сопоставляя полученные данные, можно прийти к выводу о целесообразности проведения процесса окисления и эпексидирования олеокса при температурах не выше 45-50 °С, позволяющих обеспечить максимальное содержание реакционноспособных групп в модифицированном продукте.

На рис. 4 представлена динамика изменений йодного числа реакционной системы при окислении растительных масел ПВ, в эквивалентном количестве по отношению к маслу с добавлением в систему олеокса в качестве эмульгатора. Полученные в результате эксперимента данные показы-

вают, что, несмотря на различные исходные значения йодного числа отдельных масел, процесс окисления в основном завершается в течение 80 мин, и при этом конечное значение йодного числа составляет 21-26 % в зависимости от вида масла.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что обрыв цепи радикально-цепной реакции пероксидного окисления непредельных кислот растительных масел происходит при накоплении в реакционной системе определенного количества продуктов окисления. В нашем случае это количество составляет не менее 21% окисленных непредельных кислот.

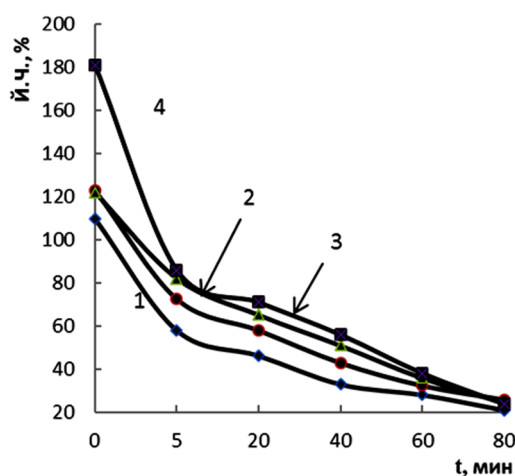


Рис. 4. Кинетика изменения йодного числа Й.Ч. (%) в процессе окисления растительных масел: 1 – рапсового, 2 – кукурузного, 3 – подсолнечного, 4 – льняного

Fig. 4. Kinetics of changes in iodine value I.V. (%) during the oxidation of vegetable oils. 1 – rapeseed, 2 – corn, 3 – sunflower, 4 – linseed

Установлено также, что окисление льняного масла, содержащего наибольшее количество кислот с двумя и тремя непредельными связями, наиболее эффективно происходит на начальной стадии модификации (в течение 5 мин). Сравнивая значения йодных чисел модифицированных растительных масел, можно отметить следующую закономерность – наименьшее йодное число зафиксировано для рапсового масла, содержащего только 6,5% насыщенных кислот, а наибольшее йодное число имеет модифицированное кукурузное масло, содержание насыщенных кислот в котором в два раза больше (12,7%). Таким образом, можно предположить, что определенное влияние на процесс окисления растительных масел оказывает содержа-

ние в них предельных жирных кислот, таких как стеариновая и пальмитиновая. Из данных, представленных на рис. 4, следует, что процесс окисления идет с различной скоростью, зависящей от вида масла. Наиболее высокая скорость окисления характерна для льняного масла, в котором содержится наибольшее количество линоленовой кислоты (46%), являющейся инициатором окислительных процессов.

Медленно окисляется рапсовое масло, содержащее порядка 5% олеиновой кислоты, характеризующейся большей устойчивостью к окислению. Как видно из табл. 4, степень эпоксицирования растительных масел значительно ниже аналогичного показателя для олеокса, что, вероятно, связано с высокой степенью окисления непредельных связей в маслах, содержащих большое количество полиненасыщенных кислот, являющихся "катализаторами" процесса окисления. Следует отметить, что наиболее высокое содержание реакционноспособных групп обнаруживается в продуктах окисления подсолнечного масла, что позволяет говорить о перспективности получения на его основе материалов для жирового дубления в производстве натуральной замши.

Таблица 4

Характеристика продуктов окисления растительных масел

Table 4. Characteristics of products oxidation of vegetable oils

Показатель	Рапсовое	Кукурузное	Подсолнечное	Льняное
Альдегидное число	2,1	2,2	2,5	2,4
Эпоксидное число	2,5	2,3	2,9	2,2
Степень конверсии (по йодному числу), %	80,9	78,9	79,9	86,7
Степень эпоксицирования, %	13,7	11,3	14,4	7,35

В результате проведенной работы выявлено влияние соотношения ПВ и системы ПВ : кислота на процессы окисления и эпоксицирования олеокса и растительных масел. Установлено негативное влияние высоких температур на содержание в продуктах окисления реакционноспособных альдегидных и эпоксидных групп. Дана оценка роли полиненасыщенных кислот в составе растительных масел на динамику процесса окисления и степень эпоксицирования.

ЛИТЕРАТУРА

- Афанасьева Р.Я., Афонская Н.С., Бернштейн М.М. Справочник кожевника (сырье и материалы). М.: Легкая и пищевая промышленность. 1984. 384 с.

REFERENCES

- Afanasieva R.J., Afonskaya N.S., Bernstein M.M. Reference book on leather (raw materials). M.: Legkaya i pishchevaya promyshlennost. 1984. 384 p. (in Russian).

2. **Biermann U., Friedt W., Lang S., Lühs W., Machmüller G., Metzger J.O., Rüsç Gen Klaas M., Schäfer H.J., Schneider M.P.** New syntheses with oils and fats as renewable raw materials for the chemical industry. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2000. V. 39. N 13. P. 2206–2224.
3. **Metzger J.O., Bornscheuer U.** Lipids as renewable resources: current state of chemical and biotechnological conversion and diversification. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2006. V. 71(1). P. 13–22.
4. **Hong L.K., Yusop R.M., Salih N., Salimon J.** Optimization of the in situ epoxidation of linoleic acid of jatropha curcas oil with performic acid. *Malaysian Journal of Anal. Science.* 2015. V. 19. N 1. P. 144–154.
5. **Юркова И.Л.** Свободнорадикальные реакции глицеро- и сфагнофосфолипидов. *Успехи химии.* 2012. Т. 81. № 2. С. 175–190.
6. **Золочевский В.Т.** Окисление масла при переработке маслосемян и при хранении масла. *Масла и жиры.* 2008. № 11. С. 22–26.
7. **Арутюнян Н.С., Корнева Е.П., Мартовщук Е.В., Мосян А.К.** Лабораторный практикум по химии жиров СПб.: ГИОРД. 2004. 264 с.
8. ГОСТ 12497-78. Пластмассы. Методы определения эпоксидных групп.
9. **Campanella A., Baltanas M.A.** Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in liquid-liquid systems. *Latin Amer. Appl. Res.* 2005. N 5. P. 211–216.
10. **Fekarunhabo G.K., Obomanu F.G.** Effects of short-term exposure to sunlight on the quality of some edible vegetable oils. *Res. Jour. Appl. Science.* 2009. V. 4. N 5. P. 152–156.
2. **Biermann U., Friedt W., Lang S., Lühs W., Machmüller G., Metzger J.O., Rüsç Gen Klaas M., Schäfer H.J., Schneider M.P.** New syntheses with oils and fats as renewable raw materials for the chemical industry. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2000. V. 39. N 13. P. 2206–2224. DOI: 10.1002/1521-3773(20000703)39:13<2206::AID-ANIE2206>3.0.CO;2-P.
3. **Metzger J.O., Bornscheuer U.** Lipids as renewable resources: current state of chemical and biotechnological conversion and diversification. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2006. V. 71(1). P. 13–22. DOI: 10.1007/s00253-006-0335-4.
4. **Hong L.K., Yusop R.M., Salih N., Salimon J.** Optimization of the in situ epoxidation of linoleic acid of jatropha curcas oil with performic acid. *Malaysian J. Anal. Science.* 2015. V. 19. N 1. P. 144–154
5. **Yurkova I.L.** Free-radicals reactions of glycerol and sphagnophospholipides. *Uspekhi Khim.* 2012. V. 81. N 2. P. 175–190 (in Russian). DOI: 10.1070/RC2012v081n02ABEH004205.
6. **Zolochevskiy V.T.** Oil oxidation at treatment oil seeds and oil storage. *Masla i zhiry.* 2008. N 11. P. 22–26 (in Russian).
7. **Arutyunyan N.S., Korneva E.P., Martovchshyuk E.V., Mosyan A.K.** Laboratory practical works on fat chemistry. SPb.: GIORД. 2004. 264 p. (in Russian).
8. ГОСТ 12497-78. Пластмассы. Методы определения эпоксидных групп. (in Russian).
9. **Campanella A., Baltanas M.A.** Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in liquid-liquid systems. *Latin Amer. Appl. Res.* 2005. N 5. P. 211–216
10. **Fekarunhabo G.K., Obomanu F.G.** Effects of short-term exposure to sunlight on the quality of some edible vegetable oils. *Res. Jour. Appl. Science.* 2009. V. 4. N 5. P. 152–156.

Поступила в редакцию 27.10.2016
Принята к опубликованию 19.01.2017

Received 27.10.2016
Accepted 19.01.2017