

УДК 678.8-022.532

И. А. Мансурова, О. Ю. Исупова, А. А. Бурков, Е. С. Широкова, Е. А. Дурнев
Вятский государственный университет

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ НА СТРУКТУРУ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И СВОЙСТВА РЕЗИН

Исследовано влияние условий пробоподготовки на структуру одно- и двухслойных углеродных нанотрубок (УНТ) и свойства вулканизатов (на основе комбинации изопренового и бутадиенового каучуков). Выявлено, что примененные условия ультразвуковой обработки (УЗО) практически не влияют на структуру УНТ, так как согласно ПЭМ (в пределах, полученных не менее пяти изображений для каждого образца) в наноматериале отсутствуют короткие, изломанные, деформированные нанотрубки. По данным реометрических кривых, индукционный период процесса вулканизации модифицированных резиновых смесей увеличивается, в это же время скорость вулканизации резиновой смеси находится на уровне контроля. Установлено, что среди условий пробоподготовки УНТ к введению в состав резиновых смесей наибольшее влияние оказывает режим функционализации поверхности УНТ техническим углеродом (ТУ). Показано, что плотность сшивания в модифицированных смесях несколько ниже в сравнении с контролем. По комплексу свойств модифицированные вулканизаты существенно отличаются друг от друга. Обнаружено, что при использовании гибридного наполнителя ТУ-УНТ в структуре вулканизатов появляются новые типы аморфной фазы с измененной подвижностью макромолекул. Это отражается на жесткости при удлинениях 100 и 300%, а также усталостной выносливости вулканизатов.

Ключевые слова: одно- и двухслойные углеродные нанотрубки, вулканизат, усталостная выносливость.

I. A. Mansurova, O. Yu. Isupova, A. A. Burkov, E. S. Shirokova, E. A. Durnev
Vyatka State University

INFLUENCE OF SAMPLING ON THE STRUCTURE OF CARBON NANOTUBES AND PROPERTIES OF RUBBER

The effect of sample preparation conditions on the structure of single- and doublewalled carbon nanotubes (CNT) and the properties of the vulcanizates (based on a combination of isoprene and butadiene rubbers) was investigated. Revealed that the applied conditions of the RCD do not practically affect the structure of CNT, because according to PAM (to the extent not received at least five images for each sample) in the short nanomaterial missing, broken, deformed nanotubes. According rheometrics curves of the induction period of the vulcanization process of rubber modified mixtures increases, at the same time the rate of cure of the rubber compound is on the level of control. It was found that among the conditions of sample preparation for the introduction of CNTs in the rubber compounding mode has the most impact surface functionalization of CNT carbon black (CB). It is shown that the density of crosslinking in the modified mixtures several nizes in comparison with the control. The complex properties of the modified vulcanizates are substantially different from each other. It was found that when using a hybrid filler CB-CNT structure vulcanizates new types of amorphous phase with altered mobility of macromolecules. This affects the stiffness at elongations of 100 and 300% as well as fatigue endurance of vulcanizates.

Key words: single- and double walled carbon nanotubes, vulcanizate, fatigue endurance.

Введение. В настоящей работе объектом исследования являются УНТ серии Tuball [1], полученные методом CVD синтеза. По данным производителя (OCSiAl, г. Новосибирск, РФ), УНТ представляют собой преимущественно одно- и двухслойные нанотрубки с очень высокой удельной поверхностью и величиной аспектного соотношения (a), составляющей более 2500 (табл. 1). По величине a исследуемые УНТ существенно отличаются от многослойных УНТ серии Таунит-М, Таунит-МД, где значе-

ния не превышают 1000, а также углеродных нановолокон коаксиально-конической или перистой морфологии, где значения a изменяются в достаточно широком диапазоне от 80 до ≈ 1000 .

Предполагается, что предельно анизометрическая форма наночастиц, их чрезвычайно малый диаметр и относительно очень большая длина способны нежелательным образом повлиять на диспергируемость наноматериала и равномерное распределение наночастиц в высоковязкой каучуковой среде.

Таблица 1

Состав и свойства наноматериала серии «Tuball»

Показатель	Единица измерения	Значение	Метод определения
Содержание углерода	вес. %	84 ± 1	ТГА, ЕДХ
Содержание УНТ	вес. %	75 ± 2	ТЭМ, ТГА
Содержание металлических примесей	вес. %	16 ± 1	ЭДХ, ТГА
Количество слоев УНТ	Ед	1–2	ТЭМ
Длина УНТ	μm	>5	АСМ
Внешний диаметр УНТ	Нм	1,48 ± 0,01	Raman спектроскопия, ТЭМ
Удельная поверхность	м ² /г	360	БЭТ

Кроме того, в продуктах синтеза УНТ содержится достаточно большое количество примесей: углеродных (≈9 вес. %) и металлических (≈16 вес. %). Использование такого материала в резинах нежелательно, так как снижается доля наноструктур в дозировке наноматериала, а также металлы способны катализировать процесс окисления в вулканизатах.

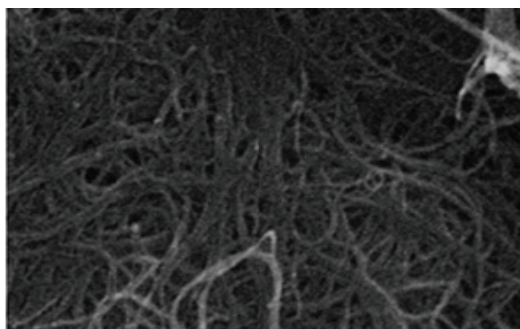
Одним из способов снижения аспектного соотношения УНТ может стать ультразвуковая обработка (УЗО) материала в жидких средах. Известно, что при распространении переменного ультразвукового поля в жидкости образуются, а затем схлопываются кавитационные пузырьки с излучением мощных ударных волн, способных разрушать твердую поверхность [2], в том числе агрегаты и агломераты углеродных наноструктур [3]. По данным [4], длительная УЗО вызывает деструкцию таких наноструктур, как УНТ серии «Таунит-МД». Снижение количества примесей достигается использованием кислотной и/или термообработки образцов [5].

Основная часть. В работе для очистки УНТ от примесей использовали обработку в растворах 6М или 12М HNO₃ с промыванием большим объемом воды, нейтрализацией 0,1 Н щелочью и повторным промыванием водой до нейтральной реакции сточных вод.

С целью снижения аспектного соотношения УНТ применили УЗО в среде этанола в течение 20, 40 или 60 минут, используя для этого ультразвуковой диспергатор погружного типа (ф. «Мелфиз»), мощность и интенсивность воздействия которого составляет 22 кГц и 250 Вт/см² соответственно. Продукты УЗО после выделения из реакционной среды высушивали и исследовали методом ИК спектроскопии (Инфралюм ФТ-08), а также методами просвечивающей (JEM 2100, ф. JEOL) и сканирующей (JEOL GSM 6510 LV, режим SEI) электронной микроскопии.

На стадии очистки образцов УНТ от примесей обнаружено, что УНТ в ходе простого фильтрования образуют УНТ-бумагу в виде тонкого, сплошного, плотного слоя, способного деформироваться в направлении одноосного растяжения (рис. 1).

По данным СЭМ, основу полученных образцов УНТ-бумаги составляют пучки нанотрубок с изотропным распределением главных осей. По литературным данным, подобная УНТ-бумага обладает электропроводностью и находит применение в электронике. Однако применение УНТ-бумаги в резиновых смесях не приемлемо, поскольку образец УНТ не может быть в достаточной степени диспергирован в процессе смешения ингредиентов резиновой смеси.



МКМ

Рис. 1. Внешний вид продукта кислотной обработки наноматериала Tuball и его СЭМ изображение

На рис. 2 приведены ПЭМ изображения исходных УНТ (*а*) и подвергнутых УЗО в течение 20, 40, 60 минут (*б*, *в*, *г*). Установлено, что примененные условия УЗО практически не влияют на структуру УНТ, так как согласно ПЭМ (в пределах полученных не менее пяти изображений для каждого образца) в наноматериале отсутствуют короткие, изломанные, деформированные нанотрубки. Точно так же ультразвуковая обработка образцов УНТ в спиртовой среде в течение 20–60 минут не приводит к снижению склонности УНТ к агломерированию при выделении из реакционной среды с образованием плотного, сплошного слоя.

В то же время по данным ПЭМ видно, что очистка образцов УНТ в 6М азотной кислоте не обеспечивает эффективного удаления катализатора из материала, он присутствует на изображениях в виде черных, непрозрачных для электронного луча сферических частиц. По данным ИК спектроскопии установлено, что кислотная обработка снижает количество углеродных примесей. Так, на ИК спектре продукта очистки отсутствуют характеристические полосы поглощения валентных и деформационных колебаний углеводородных групп (2953 , 2853 , 1464 , 1450 , 1379 см^{-1}), имеющих на ИК спектре исходного наноматериала. Таким образом, структура малослойных Tuball устойчива к примененным условиям УЗО.

Последняя не снижает склонность УНТ к агломерированию в тонкий, сплошной слой в

процессе фильтрования. Это затрудняет получение продукта в удобной для введения в состав резиновых смесей форме.

Нарушить склонность малослойных УНТ к агломерированию удалось, применив после очистки совместную ультразвуковую обработку УНТ с ТУ. Отфильтрованные и высушенные продукты совместной УЗО представляли собой материал, относительно легко подвергающийся измельчению (рис. 3). Очевидно, что это обеспечивается адсорбцией частиц техуглерода на поверхности УНТ и их пучков. Следовательно, процесс совместной ультразвуковой обработки ТУ и УНТ в этаноле можно рассматривать как процесс функционализации поверхности наночастиц с образованием гибридных углеродных структур, состоящих из сферических и нитевидных углеродных наночастиц (рис. 3). С целью пробоподготовки образцов УНТ для модификации резиновых смесей кислотную обработку наноматериала осуществляли в более жестких условиях: использовали 12М HNO_3 , длительность обработки увеличили до двух суток (комнатная температура).

В процессе функционализации УНТ техуглеродом использовали два режима:

- однократное введение техуглерода в процессе УЗО (образец 1);
- порционное введение техуглерода в процессе УЗО (образец 2).

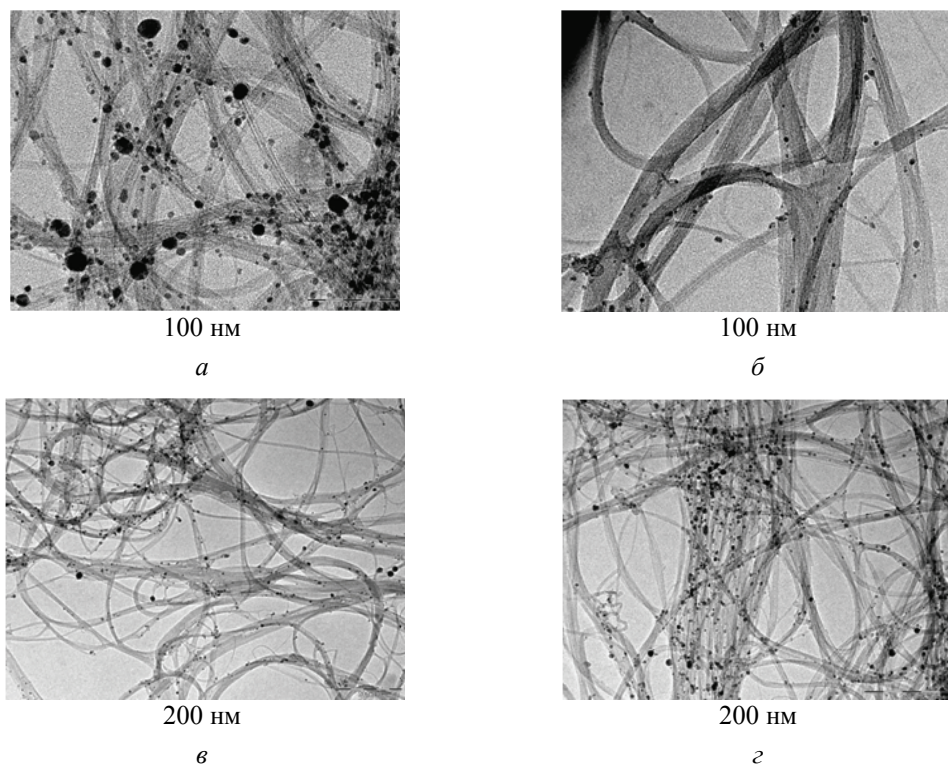


Рис. 2. ПЭМ изображения исходных УНТ (*а*) и подвергнутых ультразвуковой обработке в течение 20 (*б*), 40 (*в*), 60 (*г*) минут

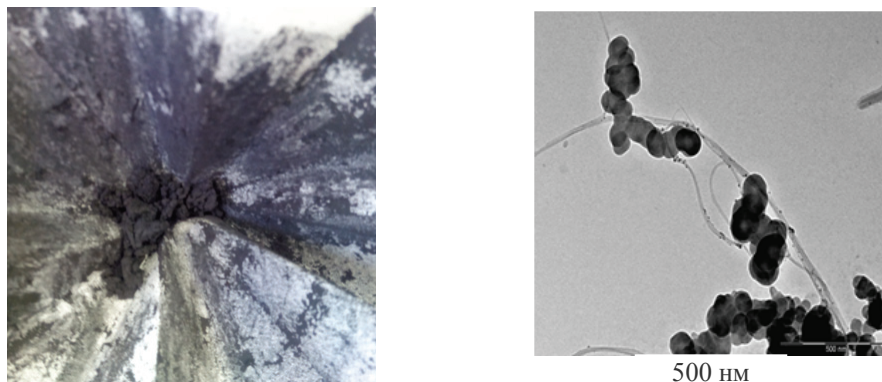


Рис. 3. Внешний вид продукта совместной ультразвуковой обработки УНТ и теуглерода N330 и его ПЭМ изображение

В обоих случаях использовался пятидесятикратный избыток теуглерода, при этом исходное содержание УНТ (перед очисткой) в образце 1 составляло 0,3 г, в образце 2 – 1,5 г, что соответствует содержанию 0,1 и 0,5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука соответственно.

Подготовленные для введения в состав резиновых смесей образцы ТУ-УНТ были изучены методом сканирующей электронной микроскопии. Общим для образцов является то, что УНТ имеют относительно вытянутую конформацию в отличие от многослойных нанотрубок или нановолокон коаксиально-конической, перистой морфологии, для которых характерна клубкообразная форма.

Отличием образцов 1 и 2 является характер распределения УНТ в ТУ. Установлено, что в образце 1 имеются области с неоднородным распределением нанотрубок, где они в малой степени функционализированы сферическими частицами ТУ и находятся на относительно близком расстоянии друг от друга (рис. 4, а).

В то же время структура образца 2 более однородная, на СЭМ изображениях просматриваются участки нитевидных частиц, пронизывающих объем гибридного наполнителя (рис. 4, б). Полученные образцы ТУ-УНТ были введены в состав резиновых смесей, предназначенных для изготовления боковины пневматической шины.

О свойствах резиновых смесей (табл. 2) судили в основном по данным, полученным на безроторном виброреометре фирмы «Prescott». Так, согласно [6] отношение значения исходного сдвигового момента материала к его минимальному значению, зарегистрированному на реометрической кривой, ($M_{исх} / M_{min}$) представляет собой показатель термопластичности резиновой смеси, определяющий величину падения упругости материала с повышением температуры. На термопластичность резиновой смеси влияет характер надмолекулярных структур, их устойчивость к деформациям, возникающим при деформировании материала в рабочей камере реометра. Из табл. 2 видно, что модифицированные резиновые смеси практически не отличаются по термопластичности от контроля, но при этом их вязкость ниже, чем контрольной смеси.

По данным реометрических кривых, индукционный период процесса вулканизации модифицированных резиновых смесей увеличивается, в особенности той смеси, что содержит образец 2 (+34%). Скорость вулканизации резиновой смеси при этом находится на уровне контроля. О степени сшивания в процессе вулканизации можно судить по величине разности максимального и минимального крутящих моментов, полученных с реометрических кривых.

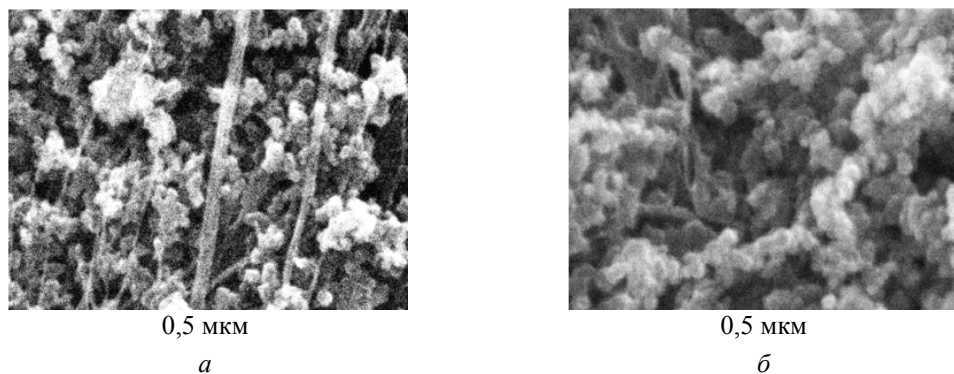


Рис. 4. СЭМ изображения структуры ТУ-УНТ: а – образец 1; б – образец 2

Таблица 2

Свойства резиновых смесей и вулканизатов

Показатель	Резиновая смесь / Вулканизат		
	Контроль	Образец 1 (0,1 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука)	Образец 2 (0,5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука)
Вязкость по Муни, усл. ед. (МБ 1 + 4, 100°C)	49	41	45
Начальный крутящий момент ($M_{исх}$), дНм	3,02	2,35	2,73
Минимальный крутящий момент (M_L), дНм	2,21	1,78	2,0
Термопластичность резиновой смеси ($M_{исх} / M_L$)	1,37	1,32	1,37
Максимальный крутящий момент (M_{HF}), дНм	16,84	14,94	15,67
Время начала вулканизации, T_1 , мин	3,19	3,52	4,30
Оптимум вулканизации, мин	12,57	12,19	14,16
Скорость вулканизации, мин ⁻¹	10,66	11,53	10,14
Разность между максимальным и минимальным крутящим моментом (ΔM), дНм	14,63	13,16	13,67
Условное напряжение при удлинении 100%, МПа	1,8	1,7	2,3
Условное напряжение при удлинении 300%, МПа	6,5	6,2	8,1
Условная прочность при растяжении, МПа	16,3	14,2	13,5
Относительное удлинение, %	600	500	420
Твердость по Шору, усл. ед.	56	54	58
Коэффициент старения по относительному удлинению по условной прочности	-15,14; -2,7	-22,17; -18,57	-26,67; -0,6
Усталостная выносливость, количество циклов ($\epsilon = 150\%$, 250 циклов в минуту)	4906	1096	6876

Примечание. Рецептура резиновых смесей, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука: СКИ-1 2 гр. (40,00), СКД Н (60,00), белила цинковые (5,00), масло Норман (5,50), воск ЗВП (2,00), антиоксидант IPPD (2,00), антиоксидант ТМQ (2,00), ТУ N330 (48,50), сера (1,55), ускоритель CBS (1,40), антискорчинг РVI (0,23).

Из табл. 2 видно, что плотность сшивания в модифицированных смесях несколько ниже в сравнении с контролем. По комплексу свойств модифицированные вулканизаты существенно отличаются друг от друга. Так, вулканизаты, содержащие образец 2, обладают повышенными значениями условного напряжения при удлинении 100 и 300%, твердости, а также усталостной выносливости. В то же время вулканизаты, содержащие образец 1, отличаются резким падением усталостной выносливости.

Как известно, одной из причин резкого снижения усталостной выносливости резин является плохое диспергирование и неравномерное распределение агрегатов и частиц наполнителя в резиновой смеси после процесса смешения и вулканизации. С учетом условий пробоподготовки гибридного наполнителя можно полагать, что режим однократного введения ТУ в суспензию УНТ в процессе совместной УЗО (образец 1) не обеспечивает равномерной функционализации нанотрубок сферическими частицами и, как следствие, однородного распределения наночастиц в итоговой структуре вулканизата. Нанотрубки, находясь на близком расстоянии друг от друга, агломерируются с

образованием крупных агломератов, становящихся источниками дефектов и перенапряжений в вулканизатах. В свою очередь режим порционного, последовательного введения наполнителя оказывается более эффективным с точки зрения формирования конечного комплекса свойств у вулканизатов. Рост усталостной выносливости вулканизатов может быть обусловлен несколькими факторами: структурой вулканизатов, строением вулканизационной сетки, специфическими свойствами УНТ (теплопроводность, антиоксидантная активность) и др. Дополнительную информацию о структуре вулканизатов, сегментальной подвижности макромолекул можно получить, анализируя данные дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). На рис. 5 представлены данные ДСК вулканизата, содержащего образец 2 в сравнении с контролем (DSC, ф. Shimadzu). Из рис. 5 видно, что на ДСК кривой контрольного вулканизата присутствует две области изменения теплоемкости, соответствующие размораживанию сегментальной подвижности макромолекул двух типов: СКД и СКИ-3, составляющих каучуковую основу рецептуры смесей.

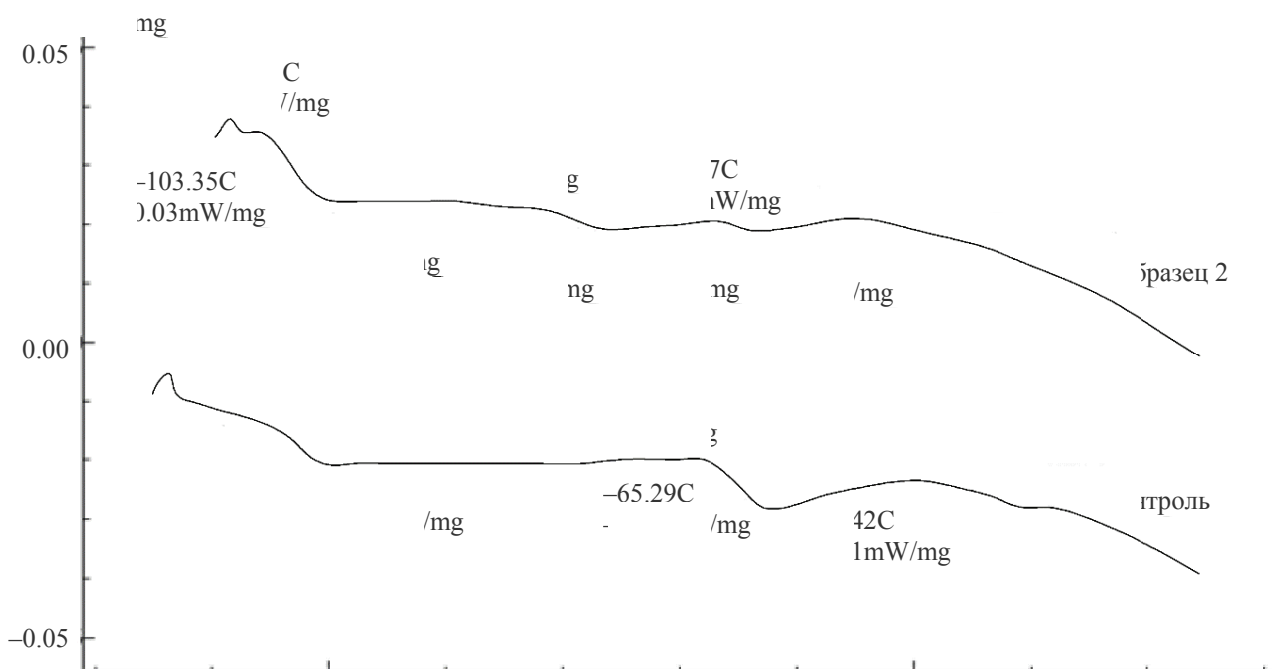


Рис. 5. ДСК кривые контрольного и модифицированного вулканизатов (скорость подъема температуры 2°C/мин)

Средние точки интервалов расстекловывания соответствуют температурам $-105,57$ и $-65,29^\circ\text{C}$. Наличие двух температур стеклования свидетельствует о двухфазной структуре вулканизата, обусловленной отсутствием совместности между СКИ-3 и СКД, что, согласно [7], связано с различиями в молекулярной массе их кинетических сегментов и/или времен релаксации. На ДСК кривой модифицированного вулканизата интервал размораживания сегментальной подвижности фазы СКД составляет от $-103,35$ до $-100,74^\circ\text{C}$, что гораздо уже, чем в контроле (от $-110,77$ до $-100,78^\circ\text{C}$), при этом температура стеклования смещается вправо на более чем 2°C .

Температурный интервал размораживания сегментальной подвижности фазы СКИ-3 составляет от $-66,87$ до $-62,98^\circ\text{C}$, температура стеклования $-64,74^\circ\text{C}$, при этом также отмечается сужение интервала размораживания сегментальной подвижности макромолекул со смещением температуры стеклования вправо. Кроме того, на ДСК кривой появляется дополнительная область с интервалом расстекловывания каучука от $-80,70$ до $-76,80^\circ\text{C}$ и средней точкой $-78,71^\circ\text{C}$.

По полученным данным видно, что введение в резиновую смесь гибридного наполнителя приводит к изменению надмолекулярной

организации вулканизатов с появлением новых типов аморфных областей. В одной из них подвижность макромолекул выше, чем в контроле, ей соответствует α -переход с максимумом $-78,7^\circ\text{C}$. В другой, напротив, часть макромолекул обладает меньшей подвижностью, находится в более жестком переходном слое, что приводит к смещению температур стеклования вправо в обеих фазах – СКД и СКИ-3.

Заключение. На основании полученных результатов дифференциально-сканирующей калориметрии можно предположить, что при использовании гибридного наполнителя количество взаимодействий каучук – наполнитель снижается, так как активные центры техуглерода преимущественно взаимодействуют с поверхностью УНТ, обладающей высокой энергией ($S_{\text{уд}} = 360 \text{ м}^2/\text{г}$). Но меньшие по количеству взаимодействия каучук – наполнитель (прежде всего на доступных для макромолекул участках поверхности УНТ) являются более прочными.

Как следствие, в большей степени выражен релаксационный характер развития ВЭД, что отражается на величине относительного удлинения, когда вулканизаты разрываются, не достигая степеней растяжения, при которых возникают области ориентации, усиливающие композит. Подобное предположение объясняет снижение вязкости эластомерных композиций

и характер изменения свойств вулканизатов: одновременный рост жесткости в условиях одноосного растяжения (без увеличения плотности сшивок в процессе вулканизации) и усталостной выносливости в условиях динамической нагрузки.

Литература

1. Паспорт безопасности химической продукции [Электронный ресурс]. 2014. URL: http://ocsial.ru/assets/documents/MSDS_TUBALL_RU.pdf (дата обращения: 16.02.2016).
2. Маргулис М. А. Основы звукохимии. Химические реакции в акустических полях: учеб. пособие. М.: Высш. шк., 1984. 272 с.
3. Раков Э. Г. Нанотрубки и фуллерены: учеб. пособие. М.: Логос, 2006. 376 с.
4. Исследование структуры и химии поверхности углеродных нанотрубок «Таунит-М», подвергнутых перекисной обработке с помощью комплекса физико-химических методов анализа / И. А. Мансурова [и др.] // Известия высших учебных заведений. 2015. Т. 58, № 11. С. 25–30.
5. Удовицкий В. Г. Методы оценки чистоты и характеризации свойств углеродных нанотрубок [Электронный ресурс]. 2016. URL: http://www.pse.scpt.org.ua/rus/jornal/4_09/9.pdf (дата обращения: 16.02.2016).
6. Реологические и вулканизационные свойства эластомерных композиций / И. А. Новаков [и др.]. М.: Академкнига, 2006. 332 с.
7. Шутилин Ю. Ф. Физико-химия полимеров: монография. Воронеж: Воронежский государственный университет инженерных технологий, 2012. 839 с.

References

1. *Passport bezopasnosti himicheskoy produktsii* [The passport of safety of chemical products]. Available at: http://ocsial.ru/assets/documents/MSDS_TUBALL_RU.pdf (accessed 16.02.2016).
2. Margulis M. A. *Osnovy zvukokhimii. Khimicheskie reaktsii v akusticheskikh polyakh* [Basics sonochemistry. Chemical reactions in the acoustic fields]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1984. 272 p.
3. Rakov E. G. *Nanotrubki i fullereny* [Nanotubes and fullerenes]. Moscow, Logos Publ., 2006. 376 p.
4. Mansurova I. A., Kopalina O. Yu., Burkov A. A., Alalykin A. A., Gavrilov K. E., Durnev E. A. Study of structure and surface chemistry of “Taunit-M” carbon nanotubes subjected to peroxidation treatment with complex of physico-chemical methods of analysis. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya “Kimiya i khimicheskaya tekhnologiya”* [News of higher educational institutions. Chemistry and chemical technology], 2015, vol. 58, no. 11, pp. 25–30 (In Russian).
5. Udovitskiy V. G. *Metody otsenki chistoty i harakterizatsii svoystv uglerodnykh nanotrubok* [Methods for assessing the purity and characterization of the properties of carbon nanotubes]. Available at: http://www.pse.scpt.org.ua/rus/jornal/4_09/9.pdf (accessed 16.02.2016).
6. Novakov I. A., Vol’fson S. I., Novopol’tseva O. M., Krakshin M. A. *Reologicheskie i vulkanizatsionnye svoystva elastomernykh kompozitsiy* [Rheological and vulcanization properties of elastomeric compositions]. Moscow, Akademkniga Publ., 2006. 332 p.
7. Shutilin Yu. F. *Fiziko-khimiya polimerov* [Physical chemistry of polymers]. Voronezh, Voronezh State University of Engineering Technology Publ., 2012. 839 p.

Информация об авторах

Мансурова Ирина Алексеевна – кандидат технических наук, доцент кафедры химии и технологии переработки эластомеров. Вятский государственный университет (610000, г. Киров, ул. Московская, 36, Российская Федерация). E-mail: I.A.Mansurova@yandex.ru

Исупова Ольга Юрьевна – аспирант кафедры химии и технологии переработки эластомеров. Вятский государственный университет (610000, г. Киров, ул. Московская, 36, Российская Федерация). E-mail: samaya1111@mail.ru

Бурков Андрей Алексеевич – кандидат технических наук, доцент кафедры химии и технологии переработки эластомеров. Вятский государственный университет (610000, г. Киров, ул. Московская, 36, Российская Федерация). E-mail: andrey_burkov@mail.ru

Широкова Евгения Сергеевна – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии переработки эластомеров. Вятский государственный университет (610000, г. Киров, ул. Московская, 36, Российская Федерация). E-mail: clevergirl@mail.ru

Дурнев Евгений Александрович – ассистент кафедры биотехнологии. Вятский государственный университет (610000, г. Киров, ул. Московская, 36, Российская Федерация). E-mail: zordrak_05@mail.ru

Information about the authors

Mansurova Irina Alekseevna – PhD (Engineering), Assistant Professor, Department of Chemistry and Technology of Processing Elastomers. Vyatka State University (36, Moskovskaya str., 610000, Kirov, Russian Federation). E-mail: I.A.Mansurova@yandex.ru

Isupova Olga Yurevna – PhD student, Department of Chemistry and Technology of Processing Elastomers. Vyatka State University (36, Moskovskaya str., 610000, Kirov, Russian Federation). E-mail: samaya11111@mail.ru

Burkov Andrey Alekseevich – PhD (Engineering), Assistant Professor, Department of Chemistry and Technology of Processing Elastomers. Vyatka State University (36, Moskovskaya str., 610000, Kirov, Russian Federation). E-mail: andrey_burkov@mail.ru

Shirokova Evgeniya Sergeevna – PhD (Engineering), Assistant Professor, Department of Chemistry and Technology of Processing Elastomers. Vyatka State University (36, Moskovskaya str., 610000, Kirov, Russian Federation). E-mail: clevergirl@mail.ru

Durnev Evgeny Aleksandrovich – assistant lecturer, Department of Biotechnology. Vyatka State University (36, Moskovskaya str., 610000, Kirov, Russian Federation). E-mail: zordrak_05@mail.ru

Поступила 23.02.2016