

А. Д. Лифанов, А. А. Фатыхова, К. Ю. Никитина

МОДЕЛИРОВАНИЕ АДГЕЗИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПОЛИМЕРОВ В КОНТАКТЕ С МЕТАЛЛАМИ*Ключевые слова: адгезия, металл, полимер, параметр кислотности, машинное обучение.*

В современном материаловедении все более широкое использование получают синтетические материалы на полимерной основе, в том числе с использованием композиционных материалов. Данные материалы находят широкое применение в качестве адгезионных соединений в контакте с металлами. Обеспечение надежности современных материалов в жестких условиях эксплуатации обуславливает использование многофункциональных полимерных материалов, обладающих комплексом свойств и способных выполнять несколько важных функций. Одновременно полимерные материалы могут обеспечивать высокие физико-механические свойства, адгезию, защиту от агрессивных сред, высоких температур, вибрации, атмосферного действия, обладать специальными технологическими и эксплуатационными свойствами. В статье разработаны модели прогнозирования поверхностно-энергетических характеристик полимеров в адгезионных соединениях с металлами. Процессы создания адгезионных соединений на основе полимерных материалов напрямую связаны с возможностью прогнозирования и регулирования межфазных и межмолекулярных кислотно-основных взаимодействий между компонентами адгезионных композиций. В ходе работы построены регрессионные и классификационные модели с использованием гребневой регрессии, метода ближайших соседей, метода опорных векторов, искусственных нейронных сетей и алгоритма случайного леса, где прогнозируемыми величинами являлись кислотный и основной параметры свободной поверхностной энергии и метка принадлежности полимера к классу кислотных/основных. Показано, что полученные модели способны одинаково хорошо прогнозировать кислотные и основные свойства полимеров. В качестве представлений молекул полимеров выбрали линейные представления SMILES. Данные о поверхностно-энергетических характеристиках полимеров собирали вручную на основе публикаций в период с 1969 по 2022 гг. В качестве дескрипторов выбрали структурные ключи и молекулярные отпечатки Моргана. Модели зависимостей «структура-свойство» построили с использованием методов гребневой регрессии, метода ближайших соседей (kNN), метода опорных векторов (SVM) и искусственных нейронных сетей на примере многослойного перцептрона (MLP). Нами показано, что наилучшей прогностической способностью обладает метод k-ближайших соседей. Статистические характеристики построенной kNN-модели для нашей выборки имеют следующие значения: ACC = 0.89, SPC = 0.92, SEN = 0.86, BA = 0.89, Точность = 0.92, F1-мера=0.86.

A. D. Lifanov, A. A. Fatykhova, K. Yu. Nikitina

MODELING OF ADHESIVE COMPOUNDS OF POLYMERS IN CONTACT WITH METALLS*Keywords: adhesion, metals, polymers, parameter of acidity, machine learning.*

In modern materials science, polymer-based synthetic materials are increasingly being used, including using composite materials. These materials are widely used as adhesive compounds in contact with metals. Ensuring the reliability of modern materials in harsh operating conditions determines the use of multifunctional polymer materials with a set of properties and capable of performing several important functions. At the same time, polymer materials can provide high physical and mechanical properties, adhesion, protection from aggressive media, high temperatures, vibration, atmospheric action, and possess special technological and operational properties. The article develops models for predicting the surface energy characteristics of polymers in adhesive compounds with metals. The processes of creating adhesive compounds based on polymer materials are directly related to the possibility of predicting and regulating interphase and intermolecular acid-base interactions between the components of adhesive compositions. In the course of the work, regression and classification models were built using ridge regression, the nearest neighbor method, the support vector method, artificial neural networks and the random forest algorithm, where the predicted values were the acidic and basic parameters of free surface energy and the label of the polymer belonging to the acid/basic class. It is shown that the obtained models are able to predict acidic and basic properties of polymers equally well. Linear representations of SMILES were chosen as representations of polymer molecules. Data on the surface energy characteristics of polymers were collected manually based on publications in the period from 1969 to 2022. Morgan's structural keys and molecular fingerprints were chosen as descriptors. The structure-property dependency models were built using ridge regression methods, the nearest neighbor method (kNN), the support vector machine (SVM) method and artificial neural networks using the example of a multilayer perceptron (MLP). We have shown that the k-nearest neighbor method has the best predictive ability. The statistical characteristics of the constructed kNN model for our sample have the following values: ACC = 0.89, SPC = 0.92, SEN = 0.86, BA = 0.89, Accuracy = 0.92, F1-measure=0.86.

Введение

В современном материаловедении все более широкое использование получают синтетические материалы на полимерной основе, в том числе с использованием композиционных материалов. Данные материалы находят широкое применение в качестве адгезионных соединений в контакте с металлами. Обеспечение надежности современных материалов в

жестких условиях эксплуатации обуславливает использование многофункциональных полимерных материалов, обладающих комплексом свойств и способных выполнять несколько важных функций. Одновременно полимерные материалы могут обеспечивать высокие физико-механические свойства, адгезию, защиту от агрессивных сред, высоких температур, вибрации, атмосферного действия, обладать специальными технологическими и эксплуатационными

свойствами. Однако, современная отечественная промышленность в основном предлагает адгезионные материалы с ограниченной функциональностью. При этом, прогнозирование адгезионных свойств полимерных материалов достигается путем оптимизации рецептурно-технологических факторов [1-5].

Перспективным направлением создания эффективных многофункциональных полимерных материалов является разработка адгезионных композиций на основе кислотно-основного подхода. Использование данного подхода основано на предположении, что различия в химической природе материалов (кислотной и основной) позволяет получать материалы с комплексом специальных свойств и при этом появляется возможность регулирования структуры, технологических и эксплуатационных характеристик. Эта возможность обусловлена двумя основными факторами: структурным и поверхностным. Существенное влияние поверхностного фактора обусловлено физико-химическими взаимодействиями между поверхностными активными центрами металла и функциональными группами полимерного связующего, которые осуществляются по кислотно-основному механизму.

Поэтому процессы создания адгезионных соединений на основе полимерных материалов напрямую связаны с возможностью прогнозирования и регулирования межфазных и межмолекулярных кислотно-основных взаимодействий между компонентами адгезионных композиций. Таким образом, с теоретической и практической точки зрения, установление физико-химических принципов создания адгезионных композиций на основе полимерных материалов путем прогнозирования и регулирования кислотно-основных межфазных и межмолекулярных взаимодействий между компонентами является важной научно-практической проблемой.

Объектами исследования в работе являлись термопласты (полиэтилен, полипропилен, полистирол, полиметилметакрилат и др.), каучуки (полиизопрен, полихлоропрен), гетероцепные полимеры (политетрафторэтилен, полифенилиденфторид, полифениленсульфид и др.), биопластики (полилактид, поли-4-гидроксibuтират и др.).

Данная работа представляет собой исследование поверхностно-энергетических характеристик выбранных объектов с помощью методов машинного обучения, обобщающее известные экспериментальные данные.

Целью работы являлось выявление особенностей влияния структуры полимеров на их поверхностно-энергетические характеристики и реализация возможностей прогнозирования кислотного и основного параметров свободной поверхностной энергии рассматриваемых полимеров.

Экспериментальная часть

Сбор данных по поверхностно-энергетическим характеристикам полимеров осуществляли вручную на основе научных источников по проблеме исследования [4-7]. Мы подняли научные статьи, опубликованные в период 1969-2022 гг. Для исследования достоверности полученных данных мы разработали

специальный протокол для анализа достоверности извлеченных данных.

Среди основных критериев достоверности извлеченных данных, мы опирались на их соответствие общепринятым.

Всего извлекли данные о параметрах свободной поверхностной энергии 138 (co)полимеров [8-15].

Основным источником данных для моделирования выбрали анализ кислотно-основных параметров СПЭ по методам ван Осса-Чодери-Гуда (ВОЧГ) и Э. Бергер.

Первым шагом на пути обработки химической информации, заключенной в структуре (co)полимера, является перевод этой информации в набор количественных характеристик – молекулярных дескрипторов [3-4].

Для большинства полимеров простого строения, имеющих в своей структуре полимерные звенья одного, двух или трех типов, удобнее для простоты использовать классическую систему SMILES. В этом случае с помощью SMILES следует кодировать структуры тех мономеров, которые используются для синтеза данного полимера [5].

В качестве представлений молекул полимеров выбрали линейные представления SMILES. Данные о поверхностно-энергетических характеристиках полимеров собирали вручную на основе публикаций в период с 1969 по 2022 гг. В качестве дескрипторов выбрали структурные ключи и молекулярные отпечатки Моргана. Модели зависимостей «структура-свойство» построили с использованием методов гребневой регрессии, метода ближайших соседей (kNN), метода опорных векторов (SVM) и искусственных нейронных сетей на примере многослойного перцептрона (MLP).

Результаты и обсуждение

Проведенные экспериментальные исследования по определению кислотно-основных свойств поверхности взаимодействующих материалов продемонстрировали возможность прогнозирования прочности адгезионных систем [1]. Мерой прогноза выступал параметр кислотности (D), который определялся по методу Э. Бергер [3] и в основе которого лежит уравнение Оуэнса-Вэнда [2]:

$$W_a = \gamma_l (1 + \cos \theta) = 2 \left(\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d \right)^{1/2} + 2 \left(\gamma_s^{ab} \cdot \gamma_l^{ab} \right)^{1/2},$$

где W_a – термодинамическая работа адгезии; индекс ℓ относится к жидкости; γ_l – свободная поверхностная энергия жидкости; θ – угол смачивания жидкостью исследуемой поверхности; индекс s – к твердому телу; γ^d и γ^{ab} – дисперсионный и кислотно-основной компоненты свободной поверхностной энергии.

Параметр кислотности D представляет собой разницу в значениях кислотно-основной составляющей исследуемой поверхности γ^{ab} , определенное посредством тестовых кислот и оснований с близкими значениями компонентов свободной поверхностной энергии [4]:

$$D = 2 \left[\left(\gamma_s^{ab}(\text{анилин}) \right)^{1/2} + \left(\gamma_s^{ab}(\text{формамид}) \right)^{1/2} \right] -$$

$$-2\left[\left(\gamma_s^{ab}(\text{фенол})\right)^{1/2} + \left(\gamma_s^{ab}(\text{глицерин})\right)^{1/2}\right],$$

Так, γ_s^{ab} (анилин) соответствует кислотно-основной составляющей твердой поверхности, определенной посредством анилина. Если значение $D > 0$, то поверхность обладает преимущественно кислотными свойствами, если $D < 0$ – преимущественно основными [1, 5].

Абсолютная разность параметров кислотности адгезива и субстрата ΔD (приведенный параметр кислотности) является мерой кислотно-основного взаимодействия [3]. При увеличении ΔD кислотно-основное взаимодействие усиливается, что, согласно адсорбционной теории адгезии [8], способствует возрастанию прочности адгезионного соединения. Однако параметр кислотности может дать лишь общую информацию об адгезионной системе [4].

Более детальное толкование межмолекулярного взаимодействия было дано в конце 1980-х гг. ван Оссом с коллегами [9]. Смысл их идеи заключался в следующем: практически каждое вещество содержит на своей поверхности как кислотные, так и основные центры [1, 3]. Поэтому для каждой поверхности кислотный и основной вклады следует разделить и считать по отдельности [4]. При этом в силу очевидного взаимодействия кислотных и основных центров внутри каждого материала, они вносят неаддитивный вклад в величину свободной поверхностной энергии [1]. Неаддитивные части – это электроноакцепторный (кислотный) γ^+ и электронодонорный (основной) γ^- параметры свободной поверхностной энергии [1]. Тогда работа адгезии рассчитывается по выражению:

$$W_a = \gamma_l (1 + \cos \theta) = 2\left(\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d\right)^{1/2} + 2\left(\gamma_l^+ \cdot \gamma_s^-\right)^{1/2} + 2\left(\gamma_s^+ \cdot \gamma_l^-\right)^{1/2},$$

Таким образом, характеристика и специфика процессов адгезионного взаимодействия на границе раздела полимер-металл в значительной степени определяются структурными особенностями этих соединений [1]. Поэтому важным является выявление механизма адгезии на атомном и молекулярном уровнях [1]. Компьютерное моделирование может служить инструментом для понимания молекулярных механизмов, обуславливающих адгезионное взаимодействие [2, 3]. Оно позволяет установить, какие функциональные группы полимера вносят наибольший вклад в энергию адгезионного взаимодействия, и какая ориентация молекул полимера относительно поверхности металла обеспечивает наибольшую прочность в системе полимер-металл [2, 3].

В нашей работе в качестве линейных представлений выбрана система SMILES. Далее на основе SMILES генерируется молекулярный отпечаток пальцев [4] (Молекулярный отпечаток пальцев – абстрактное представление определенных структурных особенностей молекулы в виде структурного ключа внутри молекулы) для полимера, поскольку SMILES не учитывает структуру мономерного звена.

Таблица 1 - Исходный набор данных для построения модели

Table 1 - Initial data set for model building

	SMILES_1	c1	SMILES_2	c2
1	*CC(*)c1cccc1	100	-	0
2	*CC*	78	*CC(*)OC(=O)C	22
3	...	...	...	...
4	*CC=C(C)C*	95	*CC(C)(C)*	5

Дескрипторы для сополимеров определяли по формуле:

$$fp_copol = fp1 \times c1 + fp2 \times c2,$$

где $fp1$ и $fp2$ – значения дескрипторов, относящихся соответственно к мономерному звену 1 и звену 2 в сополимере соответственно; $c1$ и $c2$ – содержание звеньев 1 и 2 мономера в сополимере.

Всего в работе были использованы три вида дескрипторов:

- структурные ключи по методу Моргана;
- MACCS key's (ключи MACCS);
- Атомные пары (Atomic pairs).

Кроме того, для каждого (со)полимера рассчитывались кислотный и основной параметры СПЭ (табл. 2).

Таблица 2 - Кислотный и основной параметры свободной поверхностной энергии

Table 2 - Acid and basic free surface energy parameters

	γ^+	γ^-	...	D
1	0,28	0,04	...	-1,8
2	0,06	0,21	...	-2,6
3	...	...	...	...
4	0,67	0,70	...	-1,5

Распределение полимеров на классы осуществлялось по следующему принципу: Если $D > 0$, $\gamma^+ > \gamma^-$, кислотный, Если $D < 0$, $\gamma^- > \gamma^+$, основной.

Важным этапом является деление данных на обучающие и тестовые. В нашей модели в качестве тестовых данных взято 20% данных с помощью встроенной функции Scikit-learn - Train test split, которая случайным образом отбирает заданное количество данных для дальнейшей проверки.

В данном исследовании мы использовали следующие архитектуры для построения классификатора системы биометрической аутентификации на основе входного сигнала:

- метод опорных векторов (англ. Support Vector Machine (SVM)) [1];
- гребневую регрессию (англ. Ridge Regression (RR)) [3];
- k-ближайших соседей (англ. K-nearest neighbors (KNN)) [2];
- нейронные сети (англ. Neural networks) [2].

Классификационные модели также характеризуются своими количественными показателями [5]. В качестве классификационных моделей использовали логистическую регрессию (LogisticRegression), метод k-ближайших соседей (KNeighborsClassifier), метод

опорных векторов (SVC), алгоритм случайного леса (RandomForest-Classifer), ансамблевые методы машинного обучения (AdaBoostClassifier, GradientBoost-Classifier), многослойный перцептрон (MLPClassifier) [10].

Для оценки качества классификационных моделей используют следующие параметры [5]:

TN (true negative) - количество правильно классифицированных отрицательных примеров,

TP (true positive) - количество достоверно классифицированных положительных примеров,

FP (false positive) - количество неверно классифицированных положительных примеров,

FN (false negative) - количество неверно классифицированных отрицательных примеров.

Из этих четырех величин формируется Матрица конфликтов для двух классов классификации (табл. 3). Следствием этого является наличие разнообразных показателей качества классификационных моделей [5].

Таблица 3 - Матрица конфликтов для бинарной классификации

Table 3 - Conflict matrix for binary classification

		Экспериментальные данные	
		Класс 1	Класс 2
Предсказанные данные	Класс 1	TP	FP
	Класс 2	FN	TN

Как и в случае регрессии, качество моделей оценивается с помощью показателей описательной и прогнозирующей способности. Расчет этих показателей ведется по одним и тем же формулам, но для объектов из разных выборок: обучающей и тестовой, соответственно [4].

Самым простым показателем для оценки качества классификационных моделей есть точность (ACC, accuracy), представляющая собой долю верно классифицированных примеров [2]:

$$ACC = \frac{(TP + TN)}{(TP + TN + FP + FN)}$$

Также используют такие показатели, как чувствительность (SEN, sensitivity), что характеризует долю корректно классифицированных объектов первого класса («активных») и специфичность (SPC, specificity), характеризующий частицу корректно классифицированных объектов второго класса («неактивных»):

$$SEN = \frac{TP}{(TP + FN)}$$

$$SPC = \frac{TN}{(TN + FP)}$$

Используется также среднее этих двух величин, что есть - сбалансированной точностью (BA):

$$BA = \frac{(SEN + SPC)}{2}$$

Результаты и их обсуждение

Данная работа является первым систематическим исследованием влияния структуры полимеров на кислотный и основной параметры СПЭ γ^+ и γ^- . На начальном этапе работы объектом исследования использовали выборку из 138 полимеров с известными показателями кислотного (γ^+) и основного (γ^-) параметров СПЭ. Из данного набора 28 полимеров случайным образом отобрали для тестовой выборки. Для этого полимеры ранжировали в соответствии со значениями их γ^+ и γ^- , и затем каждую шестую молекулу в этом ряду отбирали во тестовую выборку. Для выборки из оставшихся ста десяти полимера была проведена процедура пятикратного скользящего контроля (кросс-валидация).

Нами показано, что наилучшей прогностической способностью обладает метод k-ближайших соседей. Путем перебора гиперпараметров с помощью инструмента GridSearchCV, нами подобраны лучшие гиперпараметры модели {алгоритм: 'kd_tree', 'leaf_size': 30, метрика: 'евклидово расстояние'}, число соседей: 5, веса: 'uniform'}. На Рис. 1 представлена матрица конфликтов, где TN и TP – количество верно установленных классов «0» (основной B-) и классов «1» (кислотный A+), соответственно, FP и FN – количество неверно установленных классов «1» и «0», соответственно.

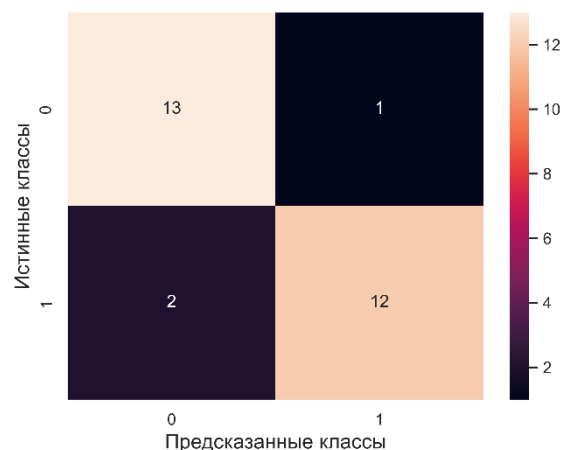


Рис. 1 – Матрица конфликтов для тестовой выборки (модель kNN (N=138))

Fig. 1 – Conflict matrix for the test sample (kNN model (N=138))

Для обучающей выборки полученная модель показала практически безошибочную классификацию, ошибка прогноза для нее близка к нулю (рис. 2).

Статистические характеристики построенной kNN-модели для нашей выборки имеют следующие значения: ACC = 0.89, SPC = 0.92, SEN = 0.86, BA = 0.89, Точность = 0.92, F1-мера=0.86.

Таким образом, нами построена модель машинного обучения на основе метода k-ближайших соседей, позволяющая прогнозировать поверхностно-энергетические характеристики полимеров.

В результате исследования нами сформирована база данных из 138 (со)полимеров с известными зна-

чениями кислотных и основных параметров свободной поверхностной энергии, которые характеризуют возможности адгезионного контакта с металлическими поверхностями; построены и верифицированы модели «структура-свойство» для адгезионных соединений выбранных объектов исследования (лучшая модель имеет коэффициент детерминации $R^2=0,92$ и $RMSE=0,16$); оценено влияние различных параметров свободной поверхностной энергии выбранных объектов исследования на адгезионную способность в контакте с металлами на основе интерпретации построенных моделей «структура- свойство», проведена оценка кислотно-основных свойств их поверхностей с применением параметра кислотности D , найденного по методу Э. Бергер, свободной поверхностной энергии и ее электронодонорных и электроноакцепторных компонентов в рамках теории ван Осса-Чодери-Гуда.

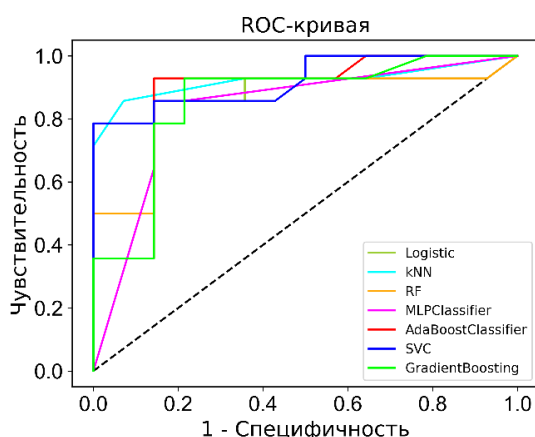


Рис. 2 – ROC-кривые в зависимости от используемого классификатора для построения модели

Fig. 2 – ROC curves depending on the classifier used to build the model

Нами показано, что очень плохо модель прогнозирует значения параметров СПЭ для полипропиленкарбоната (ППК) (рис. 3).

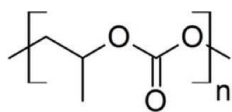


Рис. 3 – Структурная формула полипропиленкарбоната

Fig. 3 – Structural formula of polypropylene carbonate

Мы предполагаем, что полимеры, содержащие в своей структуре сложноэфирные группировки, достаточно сложно прогнозировать разработанной моделью ввиду наличия на поверхности данных полимеров остатков катализаторов, растворителей и т.д.

Работа выполнена в рамках реализации Программы развития ФГБОУ ВО «КНИТУ» (ПСАЛ Приоритет 2030).

Литература

1. S. Siboni, C. Della Volpe, *Reviews of Adhesion and Adhesives*, **3**, 3, 253-310 (2015).
2. K.W. Allen, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **12**, 2, 123-124 (1992).
3. E.J. Berger, *Journal of Adhesion Science and Technology*, **4**, 5, 373-391 (1990).
4. C.J. Vann Oss, R.J. Good, M.K. Chaudhury, *Langmuir*, **4**, 884-891 (1988).
5. I.A. Starostina, N.V. Ulitin, O.V. Stoyanov, *Polymer Science, Series D*, **15**, 3, 354-358 (2022).
6. F.M. Fowkes, *Journal of Adhesion Science and Technology*, **1**, 1, 7-27 (1987).
7. D. Horvath, J. Brown, G. Marcou, A. Varnek, *Challenges*, **5**, 2, 450-472 (2014).
8. S.B. Gunturi, K. Archana, A. Khandelwal, R. Narayanan, *QSAR & Combinatorial Science*, **27**, 11-12, 1305-1317 (2008).
9. M. Budka, B. Gabrys, *Procedia Computer Science*, **1**, 1, 193-201 (2010).
10. C. Kuenneth, W. Schertzer, R. Ramprasad, *Macromolecules*, **54**, 13, 5957-5961 (2021).
11. N.M. O'Boyle, R.A. Sayle, *Journal of Cheminformatics*, **8**, 1, 1-14 (2016).
12. R.E. Carhart, D.H. Smith, R. Venkataraghavan, *Journal of Chemical Information and Modeling*, **25**, 2, 64-73 (1985).
13. P. Mahé, *Journal of Chemical Information and Modeling*, **45**, 4, 939-951 (2005).
14. W.P. Vellinga, G. Eising, F.M. de Wit, *Materials Science and Engineering: A*, **527**, 5637-5647 (2010).
15. C. Higuchi, K. Yoshizawa, *Langmuir*, **37**, 8417-8425 (2021).

References

1. S. Siboni, C. Della Volpe, *Reviews of Adhesion and Adhesives*, **3**, 3, 253-310 (2015).
2. K.W. Allen, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **12**, 2, 123-124 (1992).
3. E.J. Berger, *Journal of Adhesion Science and Technology*, **4**, 5, 373-391 (1990).
4. C.J. Vann Oss, R.J. Good, M.K. Chaudhury, *Langmuir*, **4**, 884-891 (1988).
5. I.A. Starostina, N.V. Ulitin, O.V. Stoyanov, *Polymer Science, Series D*, **15**, 3, 354-358 (2022).
6. F.M. Fowkes, *Journal of Adhesion Science and Technology*, **1**, 1, 7-27 (1987).
7. D. Horvath, J. Brown, G. Marcou, A. Varnek, *Challenges*, **5**, 2, 450-472 (2014).
8. S.B. Gunturi, K. Archana, A. Khandelwal, R. Narayanan, *QSAR & Combinatorial Science*, **27**, 11-12, 1305-1317 (2008).
9. M. Budka, B. Gabrys, *Procedia Computer Science*, **1**, 1, 193-201 (2010).
10. C. Kuenneth, W. Schertzer, R. Ramprasad, *Macromolecules*, **54**, 13, 5957-5961 (2021).
11. N.M. O'Boyle, R.A. Sayle, *Journal of Cheminformatics*, **8**, 1, 1-14 (2016).
12. R.E. Carhart, D.H. Smith, R. Venkataraghavan, *Journal of Chemical Information and Modeling*, **25**, 2, 64-73 (1985).
13. P. Mahé, *Journal of Chemical Information and Modeling*, **45**, 4, 939-951 (2005).
14. W.P. Vellinga, G. Eising, F.M. de Wit, *Materials Science and Engineering: A*, **527**, 5637-5647 (2010).
15. C. Higuchi, K. Yoshizawa, *Langmuir*, **37**, 8417-8425 (2021).

© А. Д. Лифанов – к.х.н., доцент кафедры Общей химической технологии, Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, lifanov84@mail.ru; А.А. Фатыхова – ассистент кафедры Органической и медицинской химии, Казанский федеральный университет, a.a.fatyhova@mail.ru; К. Ю. Никитина – студент кафедры Химии и технологии переработки эластомеров, КНИТУ, karina2004nikitina@mail.ru;

© A. D. Lifanov – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor of the department of General Chemical Technology, Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, lifanov84@mail.ru; A.A. Fatykhova – Assistant of the department of Organic and Medical Chemistry, Kazan Federal University, a.a.fatyhova@mail.ru; K. Yu. Nikitina – Student of the department of Chemistry and Processing Technology of Elastomers, KNRTU, karina2004nikitina@mail.ru.