

Т. С. АСАУЛЮК

кандидат технічних наук,
науковий співробітник науково-дослідного сектору
Херсонський національний технічний університет
ORCID: 0000-0001-5961-6895

І. М. КУЛІШ

кандидат технічних наук, доцент,
завідувач аспірантури і докторантури
Херсонський національний технічний університет
ORCID: 0000-0002-0961-5904

Ю. Г. САРІБЕКОВА

доктор технічних наук, професор,
проректор з наукової роботи та міжнародних зв'язків
Херсонський національний технічний університет
ORCID: 0000-0001-6430-6509

О. Я. СЕМЕШКО

доктор технічних наук, старший дослідник,
доцент кафедри хімічних технологій,
експертизи та безпеки харчової продукції
Херсонський національний технічний університет
ORCID: 0000-0002-8309-5273

І. В. ГОРОХОВ

науковий співробітник науково-дослідного сектору
Херсонський національний технічний університет
ORCID: 0000-0002-9483-4123

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНУ ІЗ ЗШИВАЮЧИМИ АГЕНТАМИ РІЗНОЇ ФУНКЦІОНАЛЬНОСТІ

У роботі представлені результати вивчення взаємодії β -циклодекстину (β -CD) із зшиваючими агентами різної функціональності, а також оцінка впливу цих агентів на фізико-хімічні властивості композитних плівок. Як зшиваючі агенти застосовували бутілгліциділовий ефір (GE), тетраетоксісилан (TEOS) та 3-гліцидоксипропілтриметоксисилан (GPTMS) у концентраціях 10, 15 і 20% від маси β -CD. Композитні плівки виготовляли з водного розчину β -CD методом розварювання, з подальшим формуванням, висушуванням і термообробкою.

На основі результатів дослідження встановлено, що обрані зшиваючі агенти мають різний вплив на показники водопоглинання, гідролітичну стабільність та ступінь набухання отриманих плівок. GPTMS забезпечує найнижчі значення водопоглинання серед досліджуваних агентів, особливо після термообробки. Введення TEOS у концентраціях 10 і 15% дозволяє досягти максимальних показників гідролітичної стійкості плівок. Плівки з GE показують тенденцію до підвищеного водопоглинання.

За результатами оцінки ступеня набухання виявлено, що GPTMS сприяє формуванню найбільш щільної структури плівок β -CD, ймовірно, завдяки наявності двох функціональних груп, що активніше взаємодіють із матрицею. Цей агент демонструє стабільне збільшення маси зразків навіть через 96 годин контакту з водою, на відміну від інших агентів.

Результати дослідження показали, що застосування зшиваючих агентів дозволяє суттєво покращити експлуатаційні властивості плівок на основі β -CD. GPTMS і TEOS виявилися найбільш перспективними агентами для створення стійких до гідролізу композитних покриттів.

Ключові слова: β -циклодекстрин, зшиваючі агенти, бутілгліциділовий ефір, тетраетоксісилан, 3-гліцидоксипропілтриметоксисилан, водопоглинання, гідроліз, ступінь набухання.

T. S. ASAULYUK

Candidate of Technical Science, Researcher of Research Sector
Kherson National Technical University
ORCID: 0000-0001-5961-6895

I. M. KULISH

Candidate of Technical Science, Associate Professor,
Head of Postgraduate and Doctoral Studies
Kherson National Technical University
ORCID: 0000-0002-0961-5904

YU. G. SARIBYEKOVA

Doctor of Technical Science, Professor,
Vice-Rector for Scientific Work and International Relations
Kherson National Technical University
ORCID: 0000-0001-6430-6509

O. YA. SEMESHKO

Doctor of Technical Science, Senior Researcher,
Associate Professor at the Department of Chemical Technologies,
Expertise and Food Safety
Kherson National Technical University
ORCID: 0000-0002-8309-5273

I. V. HOROKHOV

Researcher of Research Sector
Kherson National Technical University
ORCID: 0000-0002-9483-4123

STUDY OF THE INTERACTION OF β -CYCLODEXTRIN WITH CROSS-LINKING AGENTS OF DIFFERENT FUNCTIONALITY

The paper presents the results of studying the interaction of β -cyclodextrin (β -CD) with cross-linking agents of different functionality, as well as an assessment of the effect of these agents on the physicochemical properties of composite films. Butyl glycidyl ether (GE), tetraethoxysilane (TEOS) and 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS) were used as cross-linking agents in concentrations of 10, 15 and 20% of the β -CD weight. Composite films were made from an aqueous β -CD solution by boiling, followed by molding, drying and heat treatment. Based on the study results, it was found that the selected cross-linking agents have different effects on the water absorption indices, hydrolytic stability and swelling degree of the obtained films. GPTMS provides the lowest water absorption values among the studied agents, especially after heat treatment. The introduction of TEOS in concentrations of 10 and 15% allows achieving maximum indices of hydrolytic resistance of films. Films from GE show a tendency to increased water absorption.

According to the results of swelling degree assessment, it was found that GPTMS promotes the formation of the most cross-linked structure of β -CD films, probably due to the presence of two functional groups that interact more actively with the matrix. This agent shows a stable increase in the mass of samples even after 96 hours of contact with water, unlike other agents.

The results of the study showed that the use of cross-linking agents can significantly improve the performance properties of films based on β -CD. GPTMS and TEOS turned out to be the most promising agents for creating hydrolysis-resistant composite coatings.

Keywords: β -cyclodextrin, cross-linking agents, butyl glycidyl ether, tetraethoxysilane, 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane, water absorption, hydrolysis, swelling degree.

Постановка проблеми

Зростаюча необхідність у волокнистих матеріалах із багатфункціональними властивостями зумовлює розвиток інтенсивних міждисциплінарних підходів. Продовжується пошук нових способів функціоналізації текстильних поверхонь з метою надання їм різноманітних характеристик, таких як водовідштовхувальні властивості, самоочищення, вогнестійкість, захист від УФ-випромінювання та антибактеріальна активність.

Останнім часом зростає інтерес до використання циклодекстринів як функціональних опоряджувальних речовин на текстильних поверхнях. Актуальність досліджень нових технологій застосування циклодекстринів в опорядженні текстилю обумовлена підвищеним попитом на текстильні матеріали з покращеними споживними властивостями і одночасно високими вимогами до екологічної безпечності виробів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Циклодекстрини (CD) являють собою циклічні олігосахариди, отримані як побічні продукти ферментативного розщеплення крохмалю, і відносяться до класу відновлюваних та біорозкладних продуктів. Вони складаються з глюкопіранозних одиниць, пов'язаних зв'язками α -(1-4). Найбільш поширеними та промислово доступними типами циклодекстринів є α , β і γ -циклодекстрини з 6, 7 та 8 глюкозними одиницями відповідно. Циклодекстрини

мають конусоподібну структуру з первинними та вторинними гідроксильними групами зовні. Ця характерна форма надає їм унікальної властивості: зовнішня частина є гідрофільною, а внутрішня частина порожнини менш гідрофільною. Тому циклодекстрини здатні утворювати сполуки включення з гідрофобними речовинами [1].

У текстильній галузі циклодекстрини використовувалися для надання таких властивостей, як захист від УФ-випромінювання, повільне вивільнення ароматизаторів, доставка інсектицидів і надання антибактеріальних властивостей [2].

Існує кілька методів приєднання циклодекстринів до текстильних поверхонь, які можна розділити на дві основні групи: фізичні і хімічні [3]. Фізичні методи полягають у розчиненні похідних циклодекстрину з гідрофобними ланцюгами у полімерному розчині до формування волокон. Після прядіння волокон циклодекстрини мають тенденцію мігрувати до поверхні, роблячи порожнини доступними для включень. Хімічні методи включають: 1) синтез похідних циклодекстрину з іонною бічною групою, яка взаємодіє з іонною групою волокна; 2) синтез реактивного похідного циклодекстрину, яке потім прищеплюється до тканин за допомогою зв'язуючого.

β -CD може бути включений у текстиль за допомогою розпилення, друку, набивання, щеплення, покриття поверхні, просочення, струменевого друку або через золь-гель метод тощо.

Серед перерахованих в літературі різних механізмів фіксації β -CD на волокнах значна частина стосується щеплення з використанням зшиваючих агентів, таких як полікарбонатові кислоти, на бавовняних волокнах [4], вовняних [5], поліефірних [6], поліамідних [7] та поліакрилонітрильних і т.д. Механізм дії зшиваючих агентів, таких як 1,2,3,4-бутантетракарбонтова кислота (BTCA), полягає в утворенні п'ятичленного ангідриду-інтермедиату [8]. Він реагує з гідроксильними групами целюлози та/або β -CD за допомогою етерифікації. Таким же чином діє лимонна кислота як зшиваючий агент, надаючи бавовняній тканині протизминальні властивості, а також зв'язує β -CD з бавовною.

Смоли, такі як епіхлоргідрин, також можуть використовуватися для фіксації β -CD на целюлозі [9]. Згадується використання бутілакрилату для щеплення похідного монохлортриазинільного β -CD (МСТ- β -CD) до целюлозних волокон [10], а в іншому випадку обговорюється щеплення гліцидного метакрилату β -CD або МСТ- β -CD до поліамідних волокон [11] і поліпропілену [9].

МСТ- β -CD можна використовувати для перманентного зв'язування β -CD з бавовною за допомогою звичайного методу активного фарбування [9]. Реактивний атом хлору триазинільних груп МСТ- β -CD може реагувати з нуклеофільними залишками, такими як $-NHR$, $-OH$, $-SH$ і т.д., утворюючи ковалентні зв'язки [12]. Різні замісники (такі як силосани, алкіламіни, поліетиленгліколі тощо) для β -CD з абсорбційними властивостями можна отримати з МСТ- β -CD, які можна приєднати за допомогою електростатичних або гідрофобних взаємодій. β -CD можна ковалентно зв'язувати через гетеробіфункціональні активні барвники, які містять монохлортриазинові та вінілсульфонові групи [13]. Крім того, нові методи фіксації β -CD включають використання гомобіфункціональних активних барвників, таких як Reactive Black 5. Через наявність двох активних груп у барвнику існує підвищена ймовірність приєднання β -CD до поверхні бавовни порівняно з гетеробіфункціональним активним барвником.

Отже, хімічна фіксація циклодекстринів відбувається в результаті взаємодії між функціональними групами циклодекстрину та текстильного матеріалу. Похідні циклодекстринів, що містять функціональні групи, реагують з гідроксильними групами на поверхні целюлозної тканини подібно до молекул активних барвників. Незаміщені циклодекстрини можуть бути перманентно фіксовані на бавовняній тканині за допомогою різних полімерів як сполучної ланки між циклодекстрином та тканиною. У процесі полімеризації такі молекули зв'язуються як із гідроксильними групами циклодекстрину, так і з гідроксильними групами целюлози.

Таким чином, методи фіксації циклодекстринів на поверхні текстильних матеріалів можуть бути адаптовані в рамках діючих опоряджувальних технологій. У зв'язку з цим інтерес представляє дослідження взаємодії β -CD з новими зшиваючими агентами, що використовуються в опоряджувальному виробництві бавовняних текстильних матеріалів.

Формулювання мети дослідження

Метою роботи було дослідження взаємодії β -CD і зшиваючих агентів з різними функціональними групами шляхом визначення зміни фізико-хімічних властивостей сформованих композитів.

Викладення основного матеріалу дослідження

Тривалий термін ефективної експлуатації виробів є найважливішим завданням створення функціональних покриттів на текстильних матеріалах. Широкий асортимент матеріалів, оброблений композиційними складами, піддається багаторазовому до прання, тому одним з найпоширеніших видів хімічної деструкції полімерних покриттів для текстильної продукції є гідроліз. Це сприяє процесу «старіння» полімеру, який супроводжується зміною фізико-хімічних та механічних, насамперед адгезійних, властивостей покриттів.

Для забезпечення високих експлуатаційних властивостей функціональних покриттів необхідно отримати просторову структуру полімерної сітки, що вимагає введення функціональних груп для утворення зшивок. Це відбувається шляхом введення в полімерну композицію зшиваючих агентів, які реагують з реакційноздатними групами полімерного зв'язуючого та/або субстрату під час формування плівки.

У даній роботі досліджено моно- і біфункціональні зшиваючі агенти з класів гліциділових ефірів та органічних носілів: бутілгліциділовий ефір (GE), тетраетоксісилан (TEOS), 3-гліцидоксипропілтриметоксісилан (GPTMS). Структурні формули зшиваючих агентів наведено на рис. 1.

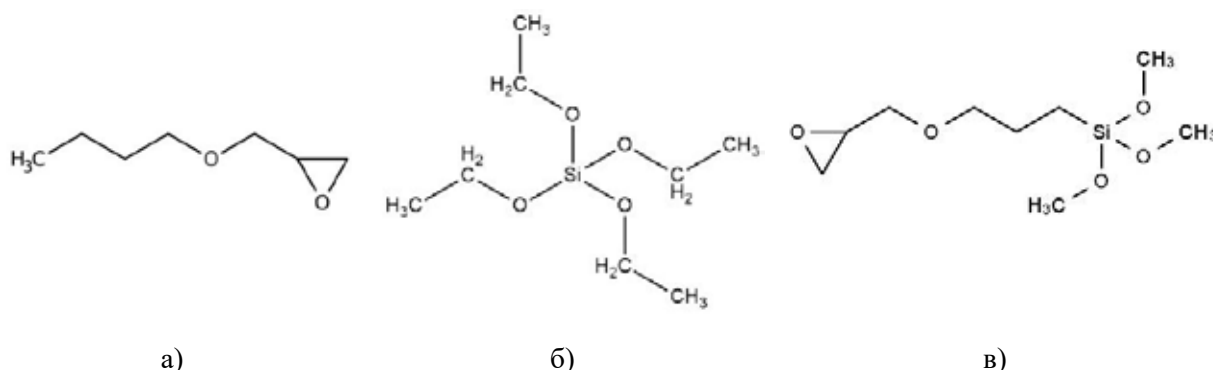


Рис. 1. Структурні формули зшиваючих агентів: а) бутілгліциділовий ефір; б) тетраетоксісилан; в) 3-гліцидоксипропілтриметоксісилан

Дослідження проводили з використанням композитних плівок на основі β -CD. Плівки β -CD виготовляли із водного розчину методом розварювання при 85 – 90°C протягом 20 хв. з наступним формуванням і висушуванням при 80°C. Зшиваючі агенти вводилися у кількості 10, 15 і 20% від маси β -CD. Термообробка композитних плівок здійснювалась при 150°C протягом 3 хв.

Вплив досліджуваних зшиваючих агентів на зміну фізико-хімічних показників сформованих композитних плівок на основі β -CD оцінено за показниками водопоглинання, гідролітичної стабільності та ступеня набухання.

Важливою характеристикою полімерних покриттів є відношення до дії атмосферної вологи та стійкість до мокрих обробок. У зв'язку з цим на першому етапі роботи було визначено вплив досліджуваних зшиваючих агентів на показники водопоглинання і гідролітичної стабільності композитних плівок на основі β -CD.

Водопоглинання визначається як масова частка води, поглиненої полімерною плівкою за 24 год. при 25°C. Гідролітична стабільність характеризує ступінь стійкості полімерної плівки до дії води та визначається ваговим методом. Результати експерименту наведено на рис. 2, 3 відповідно.

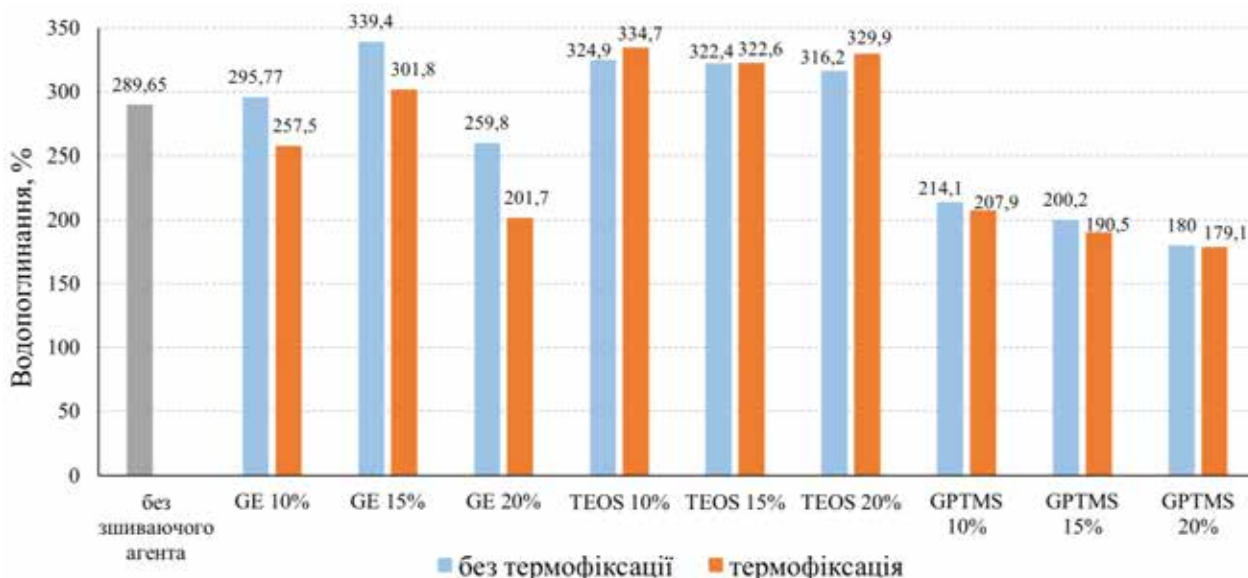


Рис. 2. Вплив зшиваючих агентів на водопоглинання плівок на основі β -CD

Отримані дані (рис. 2) показують, що досліджувані зшиваючі агенти по-різному впливають на величину водопоглинання плівки β -CD. Так, застосування GE у концентрації 10 і 15% збільшує водопоглинання плівок порівняно з базовим зразком, а з підвищенням концентрації зшиваючого агента до 20% вміст вологи зменшується на

29% відносно чистого β -CD. Термофіксація зразків з GE у всіх концентраціях призводить до зниження досліджуваного показника по відношенню до плівок без термообробки. Введення TEOS обумовлює зростання водопоглинання на 32 – 35% порівняно з індивідуальною плівкою β -CD. Зразки з TEOS після термообробки характеризуються деяким підвищенням вмісту вологи. Найменші значення показника водопоглинання спостерігаються при застосуванні GPTMS у всіх концентраціях. З підвищенням вмісту GPTMS досліджуваний показник зменшується на 75 – 109% відповідно у порівнянні зі зразком без зшиваючих агентів. Тенденція до зменшення кількості поглиненої вологи для зразків з GPTMS посилюється після термообробки.

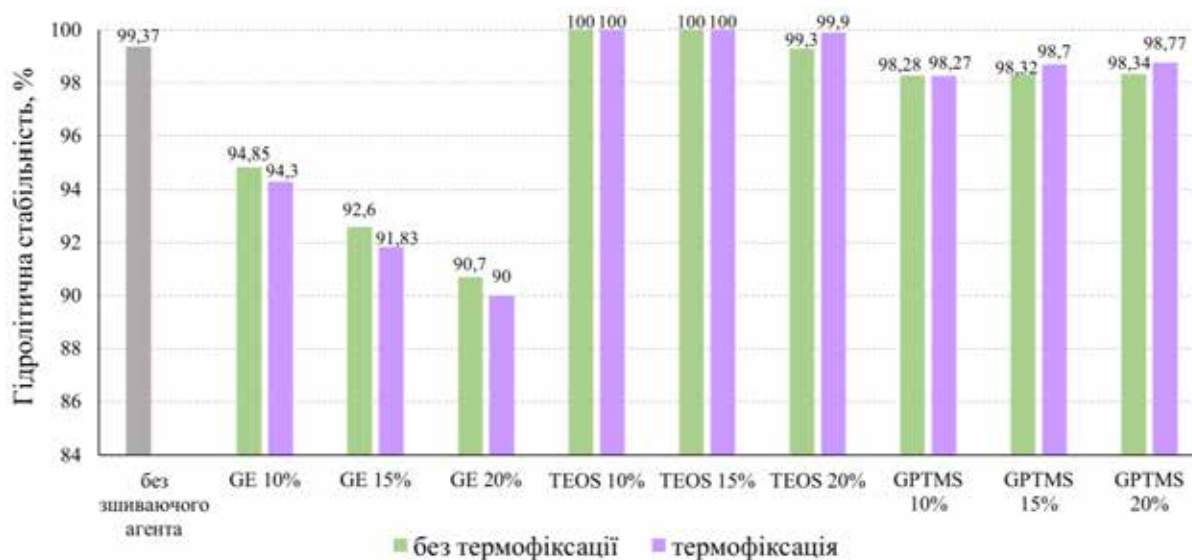


Рис. 3. Вплив зшиваючих агентів на гідролітичну стабільність плівок на основі β -CD

Гідролітична стабільність характеризує ступінь стійкості полімерної плівки до дії води. Результати випробування (рис. 3) показують, що досліджувані зшиваючі агенти в різній мірі впливають на гідролітичну деструкцію зразків. Найменший показник гідролітичної стабільності спостерігається у зразків із вмістом GE. Підвищення вмісту GE у складі композиції відповідно знижує стійкість плівок β -CD до гідролізу на 4,5 – 9% у порівнянні з базовим зразком. Слід відмітити, що після термообробки зразків ця тенденція дещо посилюється. Найкращі показники гідролітичної стійкості мають зразки з вмістом TEOS, які не розчиняються у воді. Введення до складу плівок β -CD зшиваючого агента TEOS у концентрації 10% і 15% забезпечує максимальну стійкість композитів до гідролітичної деструкції як без термообробки, так і після неї. Застосування GPTMS у всіх досліджуваних концентраціях і варіантах термообробки показує значення гідролітичної стабільності на рівні базового зразку плівки β -CD.

Ступінь зшивання β -CD в полімерному матеріалі можна оцінити непрямим методом за ступенем набухання полімерної плівки. У зв'язку з цим на наступному етапі роботи було досліджено вплив зшиваючих агентів на процес набухання композитних плівок β -CD. Ступінь набухання полімерних плівок визначається зміною маси зразків залежно від часу їх перебування у воді. Результати експерименту представлені на рис. 4.

Отримані результати (рис. 4) показують, що всі зразки плівок зі зшиваючими агентами мають більший ступінь набухання, у порівнянні з індивідуальною плівкою β -CD. Для індивідуальної плівки β -CD після 24 год обробки спостерігається поступове зменшення маси зразка, що пов'язано з вимиванням незшитого циклодекстрину.

У випадку GE найбільший показник приросту маси спостерігається через 24 год обробки, але до 48 год маса зразків не змінюється. Найвищий ступінь набухання серед плівок з досліджуваними зшиваючими агентами мають зразки із вмістом GE у концентрації 15% без термофіксації і 10% після термообробки. Слід відмітити деструкцію термооброблених плівок із вмістом GE 15% і 20% після 96 год набухання.

При введенні зшиваючих агентів TEOS і GPTMS процес набухання, тобто збільшення маси зразка, продовжується після 24 год обробки, на відміну від індивідуальної плівки β -CD, що свідчить про утворення зшитої структури. Так маса зразків TEOS 10%, GPTMS 10% і 15% без термофіксації та TEOS 10% і 15% після термообробки зростає до 48 год. Всі зразки GPTMS з термофіксацією продовжують набухати до 96 год обробки. Даний факт може свідчити про більш високий ступінь зшивання β -CD через наявність двох функціональних груп у GPTMS.

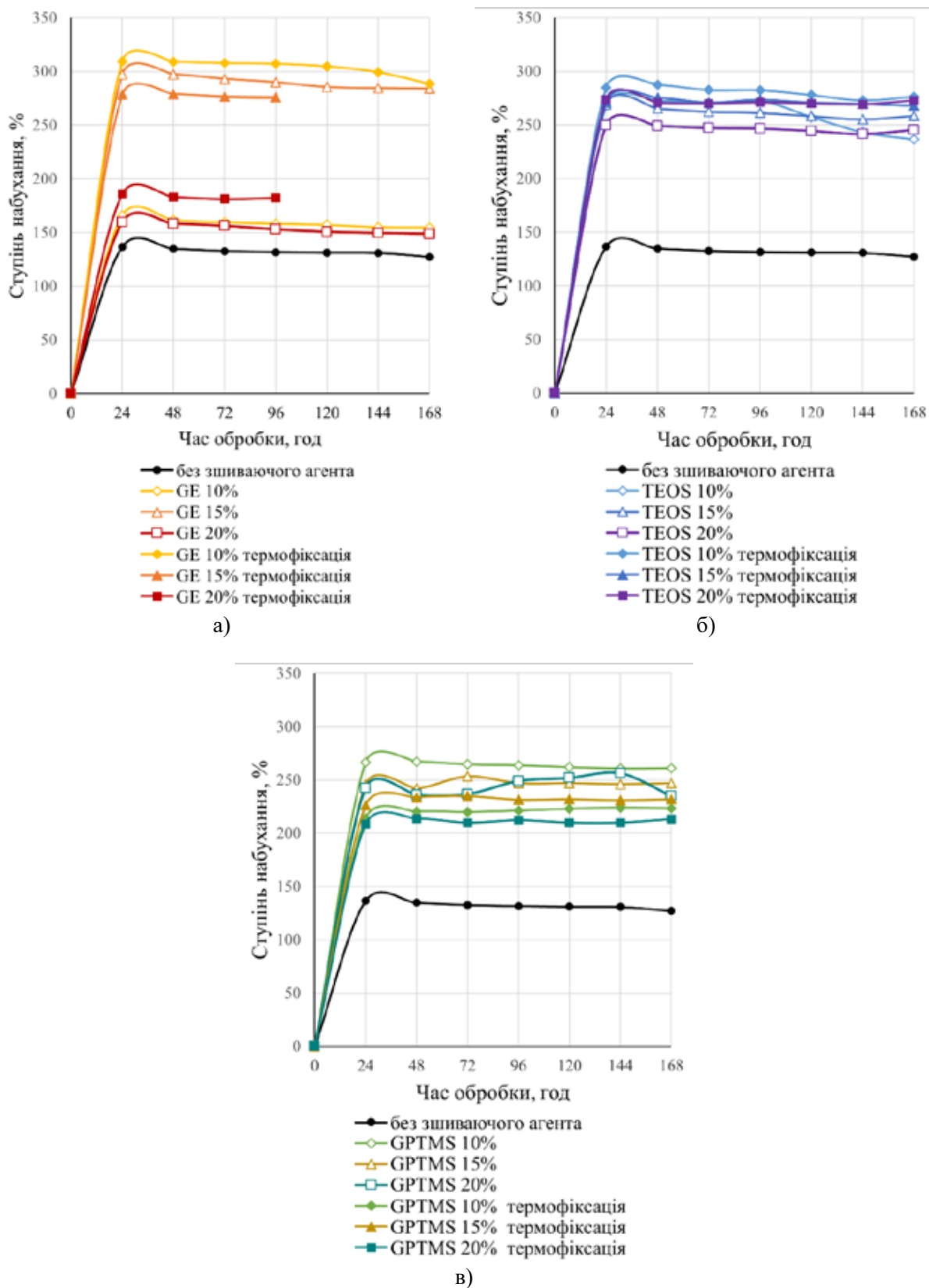


Рис. 4. Вплив зшиваючих агентів на ступінь набухання плівок на основі β -CD: а) GE; б) TEOS; в) GPTMS

Висновки

У роботі проведено дослідження взаємодії β -CD і зшиваючих агентів з різними функціональними групами шляхом оцінки зміни показників водопоглинання, гідролітичної стабільності та ступеня набухання композитних плівок. Визначено, що застосування 3-гліцидоксипропілтриметоксисілану (GPTMS) обумовлює зниження показника водопоглинання плівки β -CD у порівнянні зі зразком без зшиваючих агентів. За результатами випробування стійкості композитних плівок на основі β -CD до гідролітичної деструкції встановлено, що введення тетраетоксисілану (TEOS) у концентрації 10% і 15% забезпечує максимальну стійкість композитів β -CD до гідролізу. Згідно отриманих даних ступеня набухання композитних плівок виявлено, що застосування GPTMS обумовлює більш високий ступінь зшивання β -CD у порівнянні з іншими досліджуваними зшиваючими агентами, що можна пояснити наявністю двох функціональних груп.

Список використаної літератури

1. Szejtli J. Past, present, and future of cyclodextrin research. *Pure and Applied Chemistry*, 2004, 76(10), 1825-1846. <https://doi.org/10.1351/pac200476101825>
2. Del Valle E.M. Cyclodextrins and their uses: A review. *Process Biochemistry*, 2004, 39(9), 1033-1046. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00258-9](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00258-9)
3. Buschmann H.-J., Knittel D., Schollmeyer E. New Textile Applications of Cyclodextrins. *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.*, 2001, 40, 3, 169-172. <https://doi.org/10.1023/A:1011892600388>
4. Voncina B., Le Marechal A. Grafting of cotton with β -cyclodextrin via poly (carboxylic acid). *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 96(4), 1323-1328. <https://doi.org/10.1002/app.21442>
5. Martel B., et al. Polycarboxylic acids as crosslinking agents for grafting cyclodextrins onto cotton and wool fabrics: Study of the process parameters. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 83(7), 1449-1456. <https://doi.org/10.1002/app.2306>
6. Voncina B., Vivod V., Chen W. Surface modification of PET fibers with the use of β -cyclodextrin. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 113(6), 3891-3895. <https://doi.org/10.1002/app.30400>
7. El Ghoul Y., et al. Mechanical and physico-chemical characterization of cyclodextrin finished polyamide fibers. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 2007, 57(1), 47-52. <https://doi.org/10.1007/s10847-006-9164-4>
8. El-Tahlawy K., El-Nagar K., Elhendawy A. Cyclodextrin-4 Hydroxy benzophenone inclusion complex for UV protective cotton fabric. *Journal of the Textile Institute*, 2007, 98(5), 453-462. <https://doi.org/10.1080/00405000701556327>
9. Szejtli, J., Cyclodextrins in the textile industry. *Starch*, 2003, 55(5), 191-196. <https://doi.org/10.1002/star.200390050>
10. Hebeish, A., El Shafei A., Shaarawy S. Synthesis and characterization of multifunctional cotton containing cyclodextrin and butylacrylate moieties. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2009, 48(8), 839-850. <https://doi.org/10.1080/03602550902994904>
11. Gawish, S., et al. Synthesis and characterization of novel biocidal cyclodextrin inclusion complexes grafted onto polyamide-6 fabric by a redox method. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 99(5), 2586-2593. <https://doi.org/10.1002/app.22888>
12. Knittel D., Schollmeyer E. Technologies for a new century. Surface modification of fibres. *Journal of the Textile Institute*, 2000, 91(3), 151-165. <https://doi.org/10.1080/00405000008659548>
13. Wang C., Chen S. Anchoring β -cyclodextrin to retain fragrances on cotton by means of heterobifunctional reactive dyes. *Coloration Technology*, 2004, 120(1), 14-18. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2004.tb00200.x>

References

1. Szejtli J. Past, present, and future of cyclodextrin research. *Pure and Applied Chemistry*, 2004, 76(10), 1825-1846. <https://doi.org/10.1351/pac200476101825>
2. Del Valle E.M. Cyclodextrins and their uses: A review. *Process Biochemistry*, 2004, 39(9), 1033-1046. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00258-9](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00258-9)
3. Buschmann H.-J., Knittel D., Schollmeyer E. New Textile Applications of Cyclodextrins. *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.*, 2001, 40, 3, 169-172. <https://doi.org/10.1023/A:1011892600388>
4. Voncina B., Le Marechal A. Grafting of cotton with β -cyclodextrin via poly (carboxylic acid). *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 96(4), 1323-1328. <https://doi.org/10.1002/app.21442>
5. Martel B., et al. Polycarboxylic acids as crosslinking agents for grafting cyclodextrins onto cotton and wool fabrics: Study of the process parameters. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 83(7), 1449-1456. <https://doi.org/10.1002/app.2306>
6. Voncina B., Vivod V., Chen W. Surface modification of PET fibers with the use of β -cyclodextrin. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 113(6), 3891-3895. <https://doi.org/10.1002/app.30400>

7. El Ghoul Y., et al. Mechanical and physico-chemical characterization of cyclodextrin finished polyamide fibers. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 2007, 57(1), 47-52. <https://doi.org/10.1007/s10847-006-9164-4>
8. El-Tahlawy K., El-Nagar K., Elhendawy A. Cyclodextrin-4 Hydroxy benzophenone inclusion complex for UV protective cotton fabric. *Journal of the Textile Institute*, 2007, 98(5), 453-462. <https://doi.org/10.1080/00405000701556327>
9. Szejtli, J., Cyclodextrins in the textile industry. *Starch*, 2003, 55(5), 191-196. <https://doi.org/10.1002/star.200390050>
10. Hebeish, A., El Shafei A., Shaarawy S. Synthesis and characterization of multifunctional cotton containing cyclodextrin and butylacrylate moieties. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2009, 48(8), 839-850. <https://doi.org/10.1080/03602550902994904>
11. Gawish, S., et al. Synthesis and characterization of novel biocidal cyclodextrin inclusion complexes grafted onto polyamide-6 fabric by a redox method. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 99(5), 2586-2593. <https://doi.org/10.1002/app.22888>
12. Knittel D., Schollmeyer E. Technologies for a new century. Surface modification of fibres. *Journal of the Textile Institute*, 2000, 91(3), 151-165. <https://doi.org/10.1080/00405000008659548>
13. Wang C., Chen S. Anchoring β -cyclodextrin to retain fragrances on cotton by means of heterobifunctional reactive dyes. *Coloration Technology*, 2004, 120(1), 14-18. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2004.tb00200.x>