

УДК 544.015.4; 544.015.4; 544.6.076

**А. М. Моржухин, Б. К. Зуев, П. А. Цыганков, С. В. Моржухина,  
П. П. Гладышев, Т. Ю. Зеленьяк, И. М. Ковригин, И. Н. Фадейкина**

## **Исследование термодимических характеристик материалов методами окситермографии и дифференциальной сканирующей калориметрии**

*Исследование посвящено разработке комплексной методики определения термодимических материалов. В работе приводятся данные произведенных экспериментов при помощи окситермографии и ДСК, а также сопоставление с другими методами физико-химического анализа.*

*Ключевые слова: термические методы анализа, дифференциальная сканирующая калориметрия, окситермография, композитные материалы, полимеры, полистирол, поликарбонат.*

### **Об авторах**

**Моржухин Артём Маркович** – инженер кафедры химии, новых технологий и материалов Государственного университета «Дубна». *E-mail: morzhukhin92@yandex.ru*. 141980, г. Дубна, 2-й Радужный пер., д. 14.

**Зуев Борис Константинович** – доктор технических наук, ГЕОХИ РАН, профессор кафедры химии, новых технологий и материалов Государственного университета «Дубна». *E-mail: zubor@geokhi.ru*.

**Цыганков Пётр Анатольевич** – кандидат технических наук, МГТУ им. Баумана, доцент кафедры химии, новых технологий и материалов Государственного университета «Дубна». *E-mail: tsyg@bmstu.ru*.

**Моржухина Светлана Владимировна** – кандидат химических наук, заведующий кафедрой химии, новых технологий и материалов Государственного университета «Дубна». *E-mail: msv@uni-dubna.ru*.

**Гладышев Павел Павлович** – доктор химических наук, профессор кафедры химии, новых технологий и материалов Государственного университета «Дубна». *E-mail: pglad@yandex.ru*.

**Зеленьяк Татьяна Юрьевна** – аспирант кафедры химии, новых технологий и материалов Государственного университета «Дубна». *E-mail: tatyana.zelenyak@bk.ru*.

**Ковригин Иван Михайлович** – студент кафедры химии, новых технологий и материалов Государственного университета «Дубна». *E-mail: IvanKo19\_95@mail.ru*. 141981, г. Дубна, ул. Попова, д. 8.

**Фадейкина Ирина Николаевна** – кандидат химических наук, доцент кафедры химии, новых технологий и материалов Государственного университета «Дубна». *E-mail: i.fadeikina@yandex.ru*.

Компаниями кластера ядерно-физических и нанотехнологий наукограда Дубна совместно с Государственным университетом «Дубна» ведется активная научная и исследовательская работа по созданию новых наноструктурированных систем, которые являются важными компонентами функциональных и конструкционных материалов.

Для определения комплекса физических, химических и физико-химических свойств синтезируемых материалов в Государственном университете «Дубна» имеется достаточный парк оборудования и квалифицированные кадры. Лаборатория университета оснащена приборами, позволяющими

определить состав материалов, а затем и их термодимические свойства.

Лаборатория композиционных материалов Инжинирингового центра Государственного университета «Дубна» располагает современным оборудованием для проведения термического анализа. Термические методы анализа, такие как дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), термомеханический анализ (ТМА), динамический термический анализ (ДТА), позволяют определять также термокинетические параметры исследуемых веществ и материалов [11]. При этом современное оборудование позволяет проводить испытания с различными скоростями нагрева (охлаждения), циклические испытания, выдержку образцов при определенной температуре [9].

Для термического анализа требуется довольно сложное и дорогое оборудование, т.к. задача таких экспериментов – с высокой точностью и чувствительностью измерить термические свойства материалов. При помощи ДСК возможно определение следующих параметров: фазовых переходов, переходов стеклования, температуры и теплоты плавления – кристаллизации, полиморфизм, построение фазовых диаграмм, переходов в жидких кристаллах, чистоты материалов, удельной теплоемкости, окислительной стабильности, начала разложения, совместимости. ТМА позволяет провести определение изменения размера или объема твердых тел, жидкостей или вязких материалов как функции от температуры и/или времени под определенной механической нагрузкой. ДМА осуществляет проведение измерений вязкопластических свойств материалов. Определение температуры стеклования, изучение процессов отверждения связующих, проведение отработки режимов пост-отверждения.

При изучении термохимических характеристик материалов методом ДСК, ТМА и ДМА для того, чтобы обеспечить долгую и стабильную работу дорогостоящего оборудования, необходим предварительный термический анализ устойчивости образцов. Это связано с тем, что при исследовании полимеров, различных материалов с органической матрицей в ходе изучения процессов отверждения, плавления, разложения измерительная ячейка неизбежно загрязняется продуктами, которые осаждаются и конденсируются на разных поверхностях (в особенности на крышке измерительной ячейки, на холодном участке).

Как показано на рис. 1, загрязнения в большом количестве находятся на сенсоре, на внутренней боковой поверхности печи.



Рис. 1. Загрязненная в ходе неправильной работы измерительная ячейка ДСК по данным компании *NETZCH*

Непосредственно под сенсором находятся термопары открытого типа, которые также загрязняются. Это может произойти, если образец испаряет продукт по газовой фазе, продукт оказался «тяжелее» по плотности продувочного газа, расход газа оказался недостаточным. Также загрязняются две крышки печи, общая крышка ячейки. Например, если выхлоп крышки ячейки забит грязью, то фактически продувка газом ячейки нарушается или прекращается вовсе.

Еще более тяжелые последствия при неправильном подборе условий проведения измерений при помощи ТМА и ДМА. Поэтому крайне важно для качественного и точного определения термохимических характеристик методами ДСК, ТМА и ДМА корректно выбрать температурный режим с целью предотвращения выхода дорогостоящего оборудования из строя.

Авторами впервые предложен подход комплексного предварительного исследования термохимических характеристик образцов, который позволяет дать оценку термической стабильности образцов перед проведением анализа методами ДСК, ТМА и ДМА. Данное исследование является первым этапом выполнения приоритетной НИР, утвержденной приказом ректора Государственного университета «Дубна» № 1849 от 11.05.2016 г. на основании решения НТС.

### Экспериментальная часть

Схему предварительного анализа и термохимических исследований проиллюстрируем на примере полистирола и поликарбоната (бесцветный и окрашенный), которые являются термопластичными ненаполненными аморфными полимерами. Свойства ненаполненных аморфных термопластов при стекловании претерпевают более значительные изменения, чем у других полимеров. В соединениях, где доля вещества в аморфном состоянии мала (например, полимеры с кристаллической структурой, высоконаполненные термопласты, сетчатые полимеры, где сшивка приводит к уменьшению подвижных сегментов полимерных цепей), изменение свойств при стекловании будет практически подавлено.

Полистирол представляет собой жесткий, хрупкий, аморфный полимер с высокой степенью оптического светопропускания,

невысокой механической прочностью. Широкое применение полистирола (ПС) и пластиков базируется на его невысокой стоимости, простоте переработки и огромном ассортименте различных марок [12].

Поликарбонаты – группа термопластов сложные полиэфиры угольной кислоты и двухатомных спиртов общей формулы  $(-O-R-O-CO-)_n$ . Наибольшее промышленное значение имеют ароматические поликарбонаты. Поликарбонаты являются крупнотоннажными продуктами органического синтеза. Благодаря высокой прочности и ударной вязкости ( $250\text{--}500\text{ кДж/м}^2$ ) применяются в качестве конструкционных материалов в различных отраслях промышленности. Благодаря сочетанию высоких механических и оптических качеств монолитный пластик также применяется в качестве материала при изготовлении линз, компакт-дисков, фар, компьютеров, очков и светотехнических изделий [12].

### Исследование состава материалов

Перед термическими исследованиями материалов необходимо первым этапом провести анализ их химического состава.

Для этого рекомендуется использование методов колебательной спектроскопии,

таких как ИК-Фурье спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния (СКР). Данные, полученные этими методами, свидетельствуют о наличии функциональных групп, степени полимеризации, позволяют установить природу химической связи, изучать кинетику химических реакций, выяснить природу водородных связей и др. При идентификации полимерных материалов, как правило, сначала анализируют наличие полос поглощения в области валентных колебаний двойной связи ( $3000$  и  $1680\text{--}1640\text{ см}^{-1}$ ) и области деформационных колебаний этих связей ( $990\text{--}660\text{ см}^{-1}$ ) [3]. Если они есть в ИК-спектре, то полимер можно отнести к классу ненасыщенных полимеров. Далее, используя таблицы характеристических частот, делают полное отнесение других полос поглощения к определенным атомным группировкам, составляющим звено макромолекулы [3].

Спектры ИК-поглощения связаны с переходами электронов между колебательными уровнями молекулы или кристалла, а спектры СКР обусловлены поляризацией электронных оболочек внешним монохроматическим электромагнитным излучением видимого или УФ-диапазона.

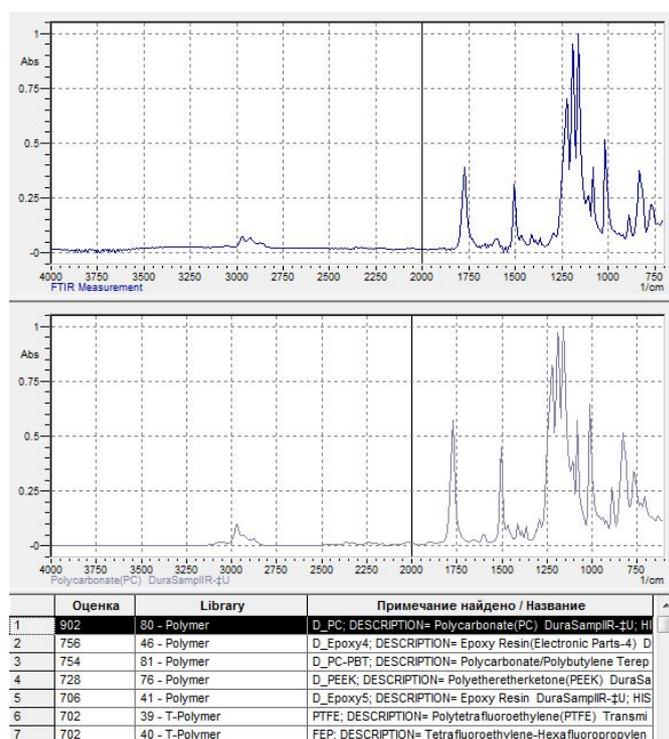


Рис. 2. ИК-Фурье спектр образцов прозрачного и окрашенного поликарбоната

Спектры ИК-Фурье (рис. 2) получены при помощи ИК-спектрометра с Фурье преобразованием *IRAffinity 1s (IRPrestige)*, *Shimadzu* (Япония) и сопоставления полученных спектров с информацией из расширенной базы спектральных данных. СКР (рис. 3) получены при помощи спектрометра *EnSpectr RaPort*, также снабженного подробной базой спектров.

Окрашенный образец поликарбоната не удалось идентифицировать методом СКР, т.к. окраска полимеров вызывает эффект люминесценции, который подавляет процесс комбинационного рассеяния. В то время как для анализа состава полимеров методом ИК-Фурье спектроскопии окраска образца не влияет на характер спектра.

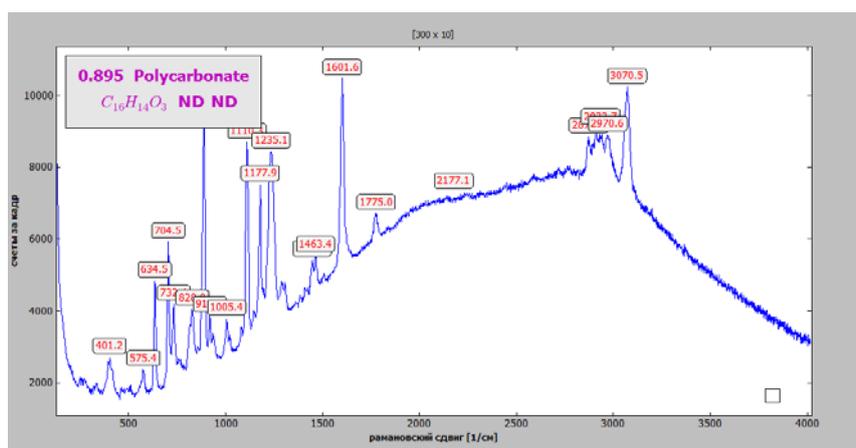


Рис. 3. Спектр комбинационного рассеяния прозрачного поликарбоната

### Предварительный термический анализ

Сотрудниками кафедры химии, новых технологий и материалов уже свыше 10 лет ведутся разработки по созданию новых экспрессных, высокочувствительных, «безреагентных» методов термического анализа, имеются патенты РФ [4; 5; 7]. Метод получил название «окситермография», или «термоокислительная спектроскопия». На основе этого метода были разработаны методики экспрессного определения органического вещества (ХПК) в воде, выполнены работы по определению фракционного анализа органического вещества [6].

В данной работе впервые предложено применять метод окситермографии для изучения термодеструкции аморфных термопластичных полимеров. Метод окситермографии основан на программированном

высокотемпературном окислении органического вещества в потоке бинарной смеси кислород-инертный газ и количественном определении молекулярного кислорода, затраченного на это окисление.

Для проведения исследования по изучению термодеструкции полимеров была создана установка, в которой термодеструкция полимеров в процессе программированного нагрева осуществляли в потоке воздуха. Окисление органического вещества приводит к уменьшению содержания кислорода в потоке воздуха, выходящего из реактора. Регистрация кислорода проводилась датчиком – высокотемпературной твердоэлектродной ячейкой (ВТЭЯ) на основе диоксида циркония, работающей в потенциометрическом режиме. Принципиальная схема установки представлена на рис. 4.

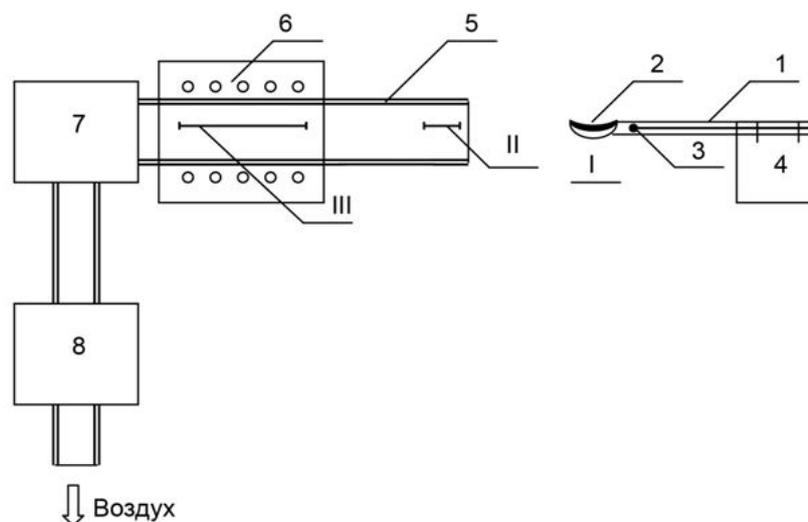


Рис. 4. Схема экспериментальной окситермографической установки для изучения термодеструкции аморфных термопластичных полимеров:

1 – кварцевая лодочка; 2 – емкость для образца; 3 – термопара внутри лодочки; 4 – система перемещения лодочки; 5 – кварцевый реактор; 6 – высокотемпературный нагреватель; 7 – датчик измерения концентрации кислорода в потоке воздуха, выходящего из реактора; 8 – побудитель потока газа;

I – положение лодочки для введения пробы; II – положение лодочки, где осуществляется предварительный нагрев образца; III – область регистрации термоокислительного спектра

По своей сущности данный подход изучения термодеструкции напоминает метод термогравиметрии, в котором измеряется потеря веса вещества в результате его термодеструкции при программированном нагреве образца. В окситермографии также имеет место уменьшение массы исследуемого образца в процессе его программируемого нагрева. Однако в окситермографии, в отличие от термогравиметрии, мерой протекания химических процессов в исследуемом образце является потребление кислорода в процессе программированного нагрева образца в потоке бинарной смеси. Полученные термоокислительные спектры (окситермограммы) – зависимость уменьшения содержания кислорода от температуры образца в ходе его нагрева – подобны диаграммам дифференциальной термогравиметрии и являются характерными для органических веществ.

Управление окситермографом осуществляется с помощью специально разработанной программы, которая позволяет задавать и поддерживать температуру реактора и нагревателей. Ввод лодочки с пробой в реактор осуществляется шаговым двигате-

лем, который управляется компьютером в соответствии с заданной зависимостью «длина пути – время». Это позволяет осуществлять термопрограммируемый нагрев исследуемого образца, который хорошо воспроизводим в условиях многократных измерений. Процессы, приводящие к потреблению (или выделению) кислорода при нагреве образца, отображаются на дисплее компьютера в виде кинетической кривой – сигнал в мВ с датчика кислорода и времени в секундах [8]. На экране дисплея также выводятся данные характеризующие нагрев образца в процессе введения лодочки с термопарой внутри в высокотемпературный реактор.

Температурный профиль изменения температуры по длине реактора представлен в [10].

Скорость перемещения лодочки с образцом (рис. 5) определяется тангенсом угла наклона прямых, изображенных на рисунке. Чем больше тангенс угла наклона, тем выше скорость перемещения лодочки. Если тангенс равен нулю, перемещение лодочки с образцом не происходит. Интерпретировать профиль (см. рис. 5) можно следующим об-

разом. Лодочка (пробоотборник с анализируемым веществом), пройдя путь 40 мм за время 20 секунд, начинает двигаться с существенно меньшей скоростью до отметки времени 350 секунд, при этом общее перемещение составляет 100 мм. Далее происходит перемещение в самую горячую зону ре-

актора, где лодочка останавливается на 10 секунд. С 410 по 500 секунду лодочка возвращается в исходное положение. Общее время анализа составляет 500 секунд. Одновременно осуществляется регистрация температуры лодочки.

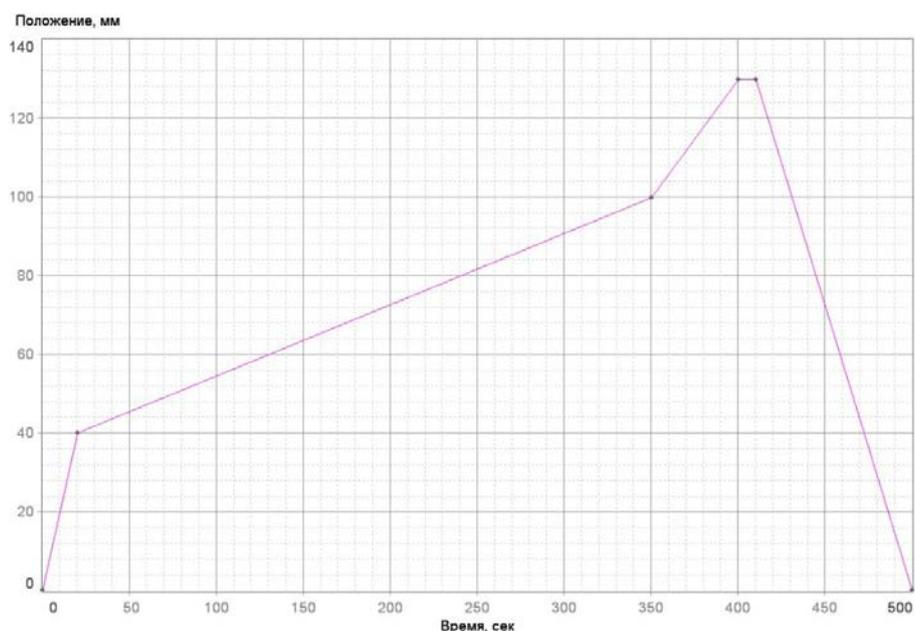


Рис. 5. Задаваемая зависимость «длина пути – время» для предварительного термического анализа материалов

На рис. 6 и 7 показаны полученные экспериментальные окситермограммы (график 1) при исследовании термодеструкции исследуемых образцов полистирола и поликарбоната. Отрицательные пики характеризуют уменьшение кислорода в потоке воздуха, выходящего из высокотемпературного реактора. Появление этих пиков указывает на разрушение образцов в процессе нагрева. Таким образом, фиксируя начало появления отрицательного пика и сопоставляя с кривой нагрева образца (график 2 на рис. 6 и 7), можно точно установить, при какой температуре начинается процесс термодеструкции полимеров. Это позволяет точно определить, до какой температуры возможен нагрев образца в методе ДСК. На приведенных рисунках алгоритм нахождения температур для исследуемых образцов показан в виде стрелок.

На данных рисунках показаны:

- график 1 – окситермограмма (зависимость потребления кислорода в потоке воздуха (в относительных единицах) от времени);
- график 2 – программируемый нагрев анализируемого образца (зависимость температуры от времени).

Таким образом, экспериментально показано, что данная установка позволяет получить информацию о том, в каком температурном диапазоне возможен нагрев материалов и веществ без их термической деструкции и окисления. Далее, используя полученную информацию, выбирается программа исследования термохимических характеристик материалов и веществ методом дифференциальной сканирующей калориметрии, не приводящая к загрязнению в ходе работы измерительной ячейки ДСК и, соответственно, к существенным затратам на восстановление измерительной ячейки ДСК.

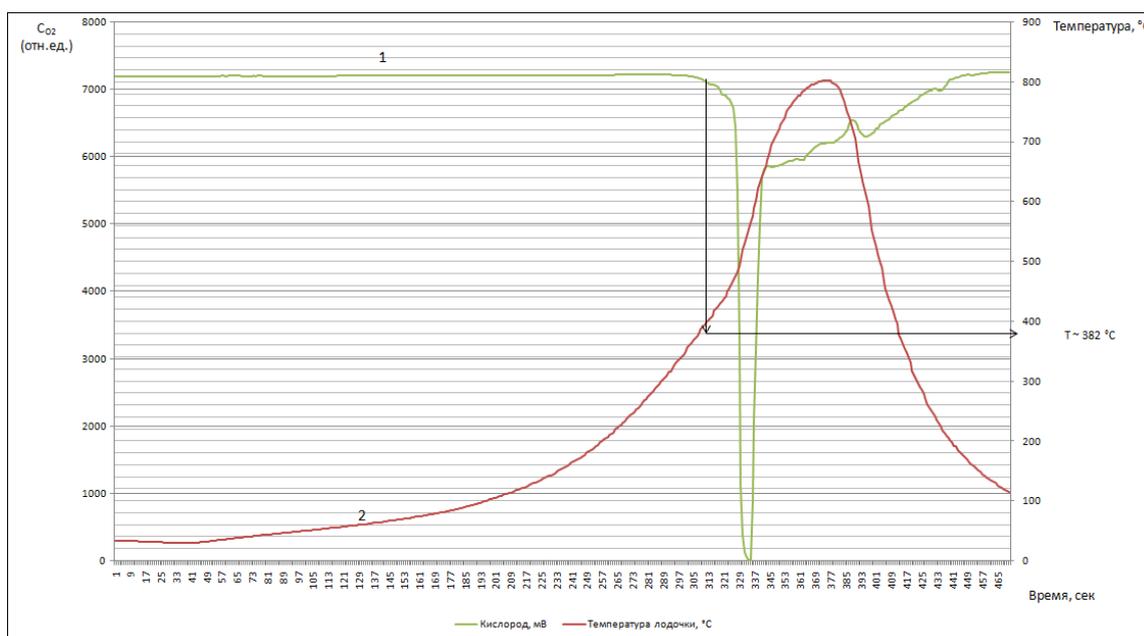


Рис. 6. Экспериментальные зависимости, полученные при исследовании термодеструкции поликарбоната

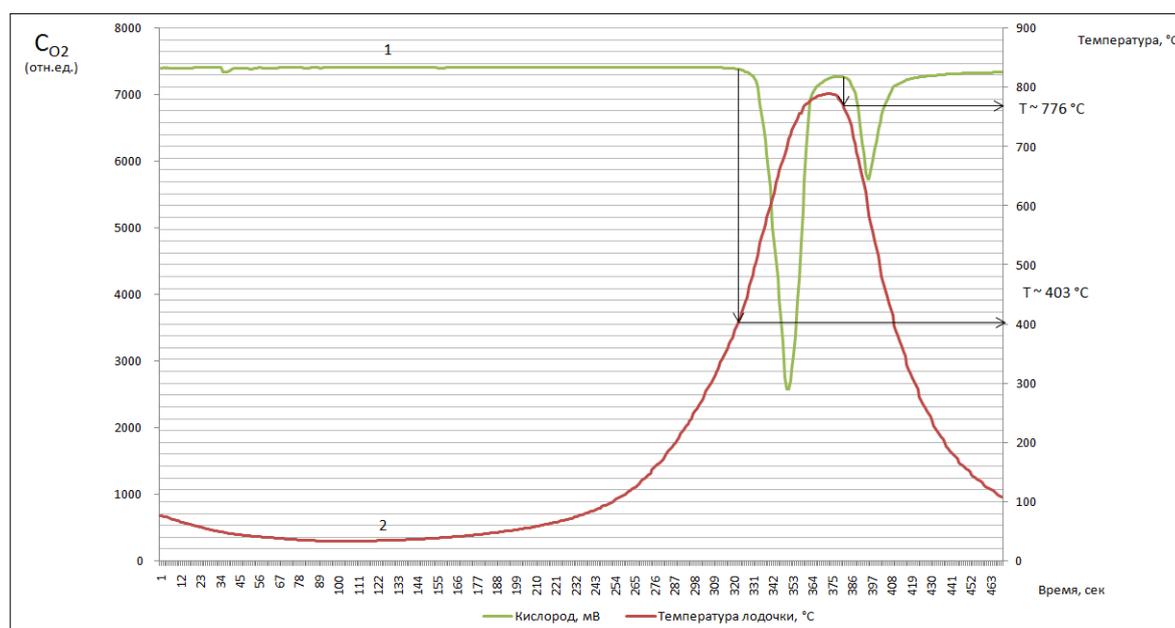


Рис. 7. Экспериментальные зависимости, полученные при исследовании термодеструкции полистирола

#### Определение температуры стеклования методом ДСК

Одной из важнейших характеристик материалов является температура стеклования ( $T_g$ ), потому что свойства вещества сильно зависят от отношения эксплуатационной температуры полимера к его  $T_g$ . Температура стеклования – это температура, при

которой происходит переход 2-го рода, без резких скачков, при которой полимер переходит из вязкого в твердое состояние. В ДСК измеряемое свойство, которое меняется в зависимости от температуры, – тепловой поток (теплоемкость), в ТМА – коэффициент теплового расширения или размягчения,

в ДМА – механические свойства и потери энергии.

Наиболее распространённым методом измерения температуры стеклования является ДСК, в которой сравнивают тепловые потоки, выделившиеся или поглощённые исследуемым образцом и образцом сравнения.

Предварительно была произведена калибровка по температуре. В качестве образца был взят индий с точно известной температурой фазового перехода, а в качестве образца сравнения – пустой тигель. Калибровку проводят с целью установления измеренных значений некоторой величины и соответствующим значением этой величины, которая известна для эталона. Для индия точно известна температура плавления, равная 156,6 °С. В ходе калибровки измеренная

величина точно совпала со справочной величиной и равнялась 156,64 °С.

Образцы полистирола и поликарбоната были предварительно расколоты и помещены в алюминиевый тигель. В качестве образца сравнения использовался пустой тигель. Затем была настроена программа измерения: максимальную температуру, до которой нагревался образец, установили на уровне 300 °С с шагом 30 град./мин. Количество нагреваний – 3. В качестве газа, охлаждающего образец, использовался азот. В результате измерения получилась кривая, плавно уменьшающаяся на определенном участке. Этот участок был выделен (рис. 8) для дальнейшей обработки.

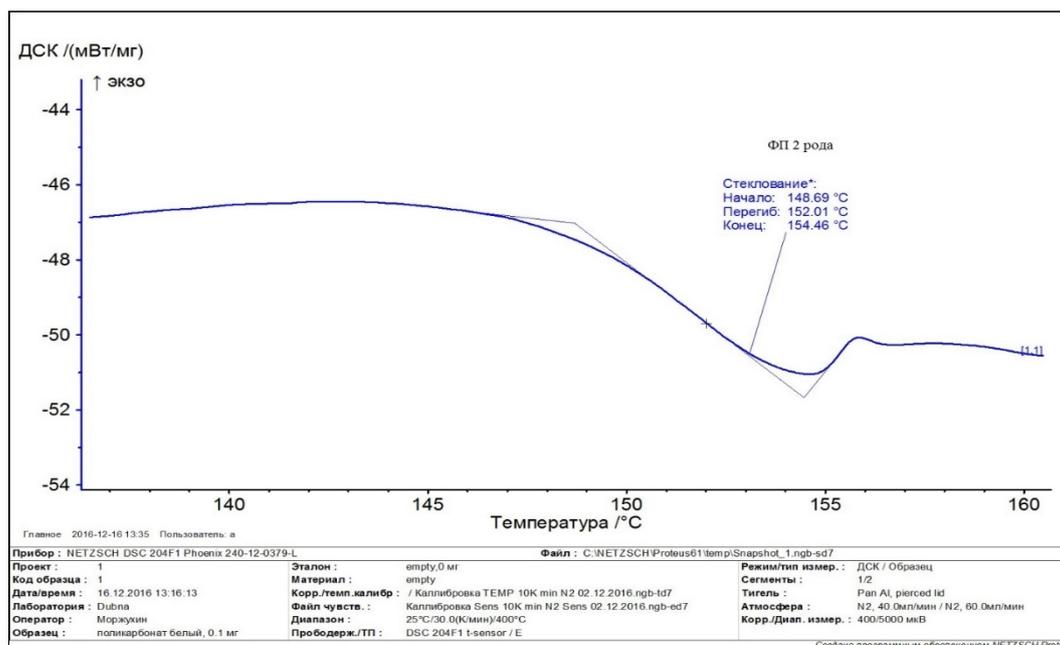


Рис. 8. ДСК-кривая окрашенного поликарбоната

### Исследование термохимических характеристик различных материалов

Коллективом соавторов исследованы согласно данной методике за период с июля по декабрь 2016 г. характеристики методом ДСК свыше 100 образцов различных материалов, таких как композиционные материалы, полианилин, органо-минеральные перовскиты и др. Некоторые примеры представлены на рис. 8–10.

Для изучения теплового поведения перовскитной структуры тригологенид метилламмоний свинца ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) был приме-

нен метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Для исследования использовали пленки с перовскитной структурой  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .

Термограммы нагревания (красная линия) и охлаждения (синяя линия) (рис. 9) были записаны последовательно в диапазоне от 25 до 200 °С в двукратной повторности. Установлено, что на участке 53–57 °С ДСК кривые нагревания и охлаждения имеют максимумы при 56 и 54 °С. Полученные ДСК пики асимметричны, что может указывать на присутствие промежуточной фазы. Они

находятся в очень хорошем соответствии с пиками для фазового перехода из тетраго-

нальной фазы в кубическую соединения  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  [1].

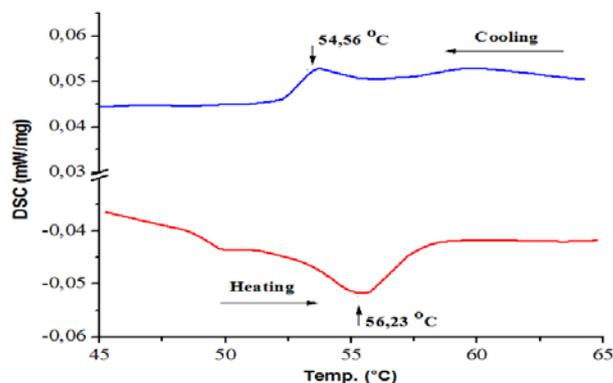


Рис. 9. Исследование фазовых переходов перовскитов

В рамках проектирования и разработки новых светоизлучающих устройств на основе малых комплексных молекул 2,4-диарил, замещенных 8-гидроксихинолина, с алюминием исследованы термические характеристики полученных веществ. Для светоизлучающих материалов крайне необходимо, чтобы фазовые переходы и процессы деструкции не происходили до температуры 450 °С. Сначала при помощи метода оксидометрии было определено, что при

нагревании образцов до температуры 550 °С не наблюдается процессов деструкции и окисления. Затем была создана температурная программа и были проанализированы образцы методом ДСК (рис. 10). Нагрев проводился в один этап до 550 °С. На основании данных, полученных ДСК, выбраны две новые структурные формулы создаваемых светочувствительных материалов для дальнейших исследований.

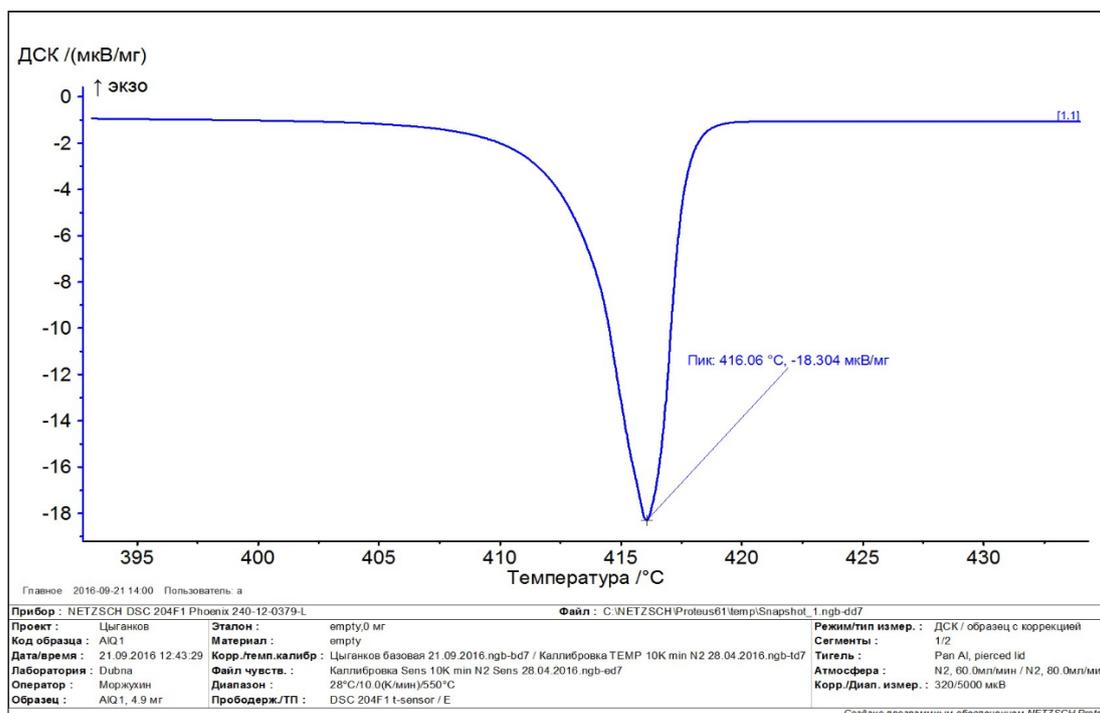


Рис. 10. Исследование фазовых переходов синтезированных светочувствительных материалов

Также термическому анализу подвергались образцы полианилина, полученные химическим и электрохимическим синтезом (рис. 11).

Эндотермические пики на обеих кривых в области до 180 °С могут быть связаны с потерей адсорбированной воды, присутствующей в образце. В интервале температур в районе 200 °С для образца, полученного химическим путем, наблюдается эндотермический пик на кривой ДСК. Возможно, это свидетельствует о неоднородности состава полианилина, для подтверждения этих

предположений требуется проведение дополнительных исследований. Пики на кривых, наблюдаемые при температуре выше 350 °С, связаны скорее всего с деструкцией полимерных цепей и окислительными процессами. Полианилин, полученный химическим методом, проявляет более высокую термическую стабильность – полная деструкция в атмосфере воздуха проходит при 549 °С. Для электрохимически синтезированного полимера полная деструкция происходит при 517 °С (уточненные данные).

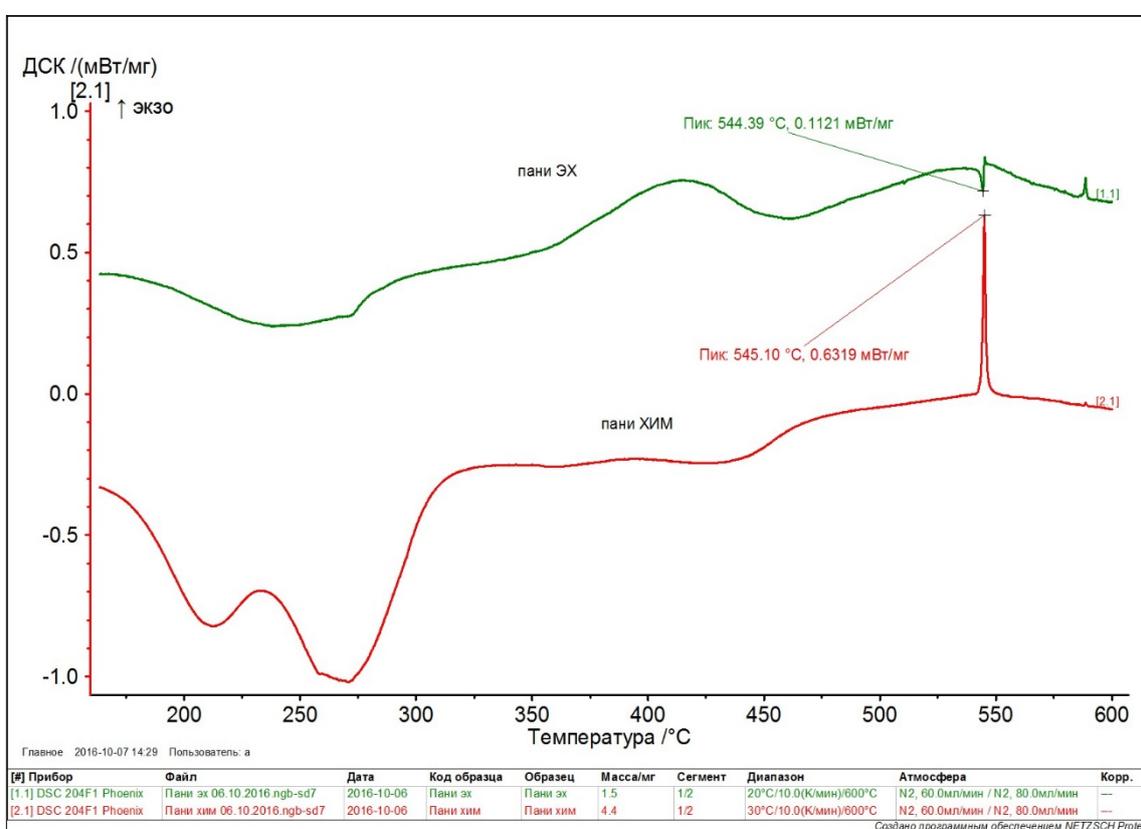


Рис. 11. Определение термической устойчивости полианилина, полученного химическим и электрохимическим синтезом

Следующим этапом исследований будет отработка и подбор режимов для анализа материалов методами ТМА и ДМА. Пока проведены только первые эксперименты на данных приборах.

### Заключение

1. Проведена модернизация окситермографа для проведения предварительного анализа термической и окислительной

устойчивости образцов с целью их анализа методами ДСК, ТМА и ДМА.

2. Показана возможность применения метода окситермографии для предварительного термического анализа взамен дорогостоящего метода термогравиметрии.

3. Освоена методика работы на ДСК и проведены исследования материалов различных составов методами окситермографии и ДСК.

Методика термохимического анализа:

– анализ методами колебательной спектроскопии (ИК-Фурье и спектроскопией комбинационного рассеяния) химического состава исследуемых материалов;

– проведение эксперимента по определению изменения массы образца в ходе нагревания до 650 °С в муфельной печи (данная температура задана исходя из параметров работы ДСК);

– анализ образца методом окситермографии.

4. На основании данных, полученных методами, перечисленными выше, выбирается температурный диапазон для анализа образцов методом ДСК, подбираются температурные градиенты и условия для построения температурной программы для ДСК. Перед измерением необходимо убедиться, что соблюдаются следующие условия:

– образец не взаимодействует с материалом измерительной ячейки и защитным газом, если, конечно, данное взаимодействие не является предметом изучения;

– предотвращен переход образца в газовую фазу, если его сублимация или испарение не являются предметом изучения. С этой целью эксперименты, как правило, проводят в герметично завальцованных ячейках. В тех случаях, когда образец нагревают до температур, превышающих 100–150 °С, в крышке делают небольшое отверстие, чтобы избежать деформации ячейки в результате повышения внутреннего давления.

5. По итогам анализа данных, полученных методами 1–3, выбирается температурный диапазон для анализа образцов методом ДСК, подбираются температурные градиенты и условия для построения температурной программы для ТМА и ДМА.

6. Анализ образцов методами ТМА и ДМА.

## Библиографический список

1. Qiu J.H., Qiu Y.C., Yan K.Y., Zhong M., Mu C. All-solid state hybrid solar cells based on a new organometal halide perovskite sensitizer and one-dimensional TiO<sub>2</sub> nanowire arrays // *Nanoscale*. 2013. V. 5. P. 3245–3248.

2. Емелина А.Л. Дифференциальная сканирующая калориметрия // *Лаборатория химического факультета МГУ*. 2009.

3. Замышляева О.Г. Методы исследования современных полимерных материалов. Нижний Новгород: Нижегородский гос. ун-т, 2012. 90 с.

4. Пат. на полезную модель № 81336 Российская Федерация. Устройство для определения содержания органических веществ в жидких и твердых образцах / Зуев Б.К., Моржухина С.В.; заявка № 2008129157; приоритет: 17.07.2008; зарег. 10.03.2009.

5. Пат. №59836 Российская Федерация. Устройство для определения содержания органических веществ в грунтах и донных отложениях / Зуев Б.К., Моржухина С.В.; приоритет от 12.09.2006.

6. Зуев Б.К., Моржухина С.В. Окситермография – новый метод определения органического вещества в природных объектах // *Вестник МГОУ*. 2009. № 4. С. 47–52.

7. Пат. на пол. мод. № 81336 Российская Федерация. Устройство для определения содержания органических веществ в жидких и твердых образцах / Зуев Б.К., Моржухина С.В.; приор. 17.07.2008.

8. Коротков А.С. Автоматическое построение базовой линии при помощи вертикальных гистограмм // *Журн. аналит. химии*. 2005. Т. 60, № 7. С. 692–697.

9. Манелис Г.Б., Назин Г.М., Рубцов Ю.И., Струнин В.А. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. М.: Наука, 1996. 400 с.

10. Роговая И.В. Мембрано-окситермографический метод исследования распределения органического вещества природных вод по фракциям: дис. ... канд. хим. наук. М.: ГЕОХИ РАН, 2016. 114 с.

11. Уэндланд Т. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 407 с.

12. Формовочные полимеры. URL: [http://otherreferats.allbest.ru/chemistry/00555310\\_0.html](http://otherreferats.allbest.ru/chemistry/00555310_0.html). Режим доступа: свободный (дата обращения: 15.10.2016).

*Поступила в редакцию  
28.10.2016*