

УДК 678.7–036

## НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАПОЛНЕННЫХ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Л. А. ЛЕНАРТОВИЧ<sup>+</sup>, Н. Р. ПРОКОПЧУК

УО «Белорусский государственный технологический университет», ул. Свердлова, 13а, 220006 г. Минск, Беларусь.

*В работе показано влияние традиционного и предложенного нового способов введения в полимер стабилизаторов на свойства полимерных композитов. Методами БЭТ и ИК-спектроскопии доказана адсорбция стабилизаторов на поверхности наполнителей. С помощью независимых методов определения деформационно-прочностных свойств композитов и ТГА анализа установлено значительное повышение термостабильности композитов, полученных по новому способу. Предложен механизм пролонгированного и адресного действия стабилизаторов, десорбирующихся с поверхности наполнителя, объясняющий повышение на 10–40% термостабильности стабилизированных наполненных композиций полипропилена, полученных по предложенному способу в сравнении с традиционным, при одновременном снижении количества использованных стабилизаторов.*

**Ключевые слова:** полимерный композиционный материал, наполнитель, стабилизатор, адсорбция.

### Введение

В настоящее время в условиях роста конкуренции задачей производителей полимерных материалов является постоянное повышение их качества и, соответственно, выпускаемой продукции. Полимерные изделия должны обладать не только высокими физико-механическими характеристиками, но и долговечностью. Создаваемые полимерные композиционные материалы (ПКМ) представляют собой гетерогенные системы, состоящие из набора компонентов. Используются различные наполнители, придающие материалам ценный комплекс свойств, и стабилизаторы, снижающие негативное влияние на материал факторов окружающей среды и защищающие его в процессе переработки. Достаточно полно изучено влияние этих компонентов на свойства ПКМ в отдельности [1–4]. Однако комплексные научные исследования, направленные на изучение индивидуального вклада стабилизаторов и наполнителей в их совместное влияние на свойства ПКМ, немногочисленны [5–8]. Подобные исследования весьма актуальны, так как использование их результатов необходимо для создания научно обоснованного подхода при выборе компонентов и технологии получения ПКМ.

При создании ПКМ выбор дозировки стабилизирующих добавок для полимеров, содержащих

наполнители, довольно часто определяется оптимальной концентрацией стабилизаторов, установленной для ненаполненного полимера. Таким образом, не учитывается влияние самого наполнителя на изменение свойств ПКМ в результате старения, что в итоге может приводить как к неэффективности действия данного стабилизатора, так и к возможному его перерасходу. Необходимая концентрация стабилизатора при различном содержании наполнителя может изменяться по сравнению с ненаполненным полимером как в сторону увеличения, так и уменьшения, что зависит от возможности самого наполнителя оказывать стабилизирующее или обратное ему воздействие на матрицу, а также от его способности адсорбировать стабилизатор. Изучение совместного действия стабилизаторов и наполнителей, создание новых способов их введения позволит обоснованно подходить к получению ПКМ с повышенной стойкостью к различным видам старения, исключить случаи передозировки стабилизаторов, а следовательно, снизить стоимость конечного продукта.

**Цель работы** – изучение влияния способов введения стабилизирующих добавок (традиционного и с предварительным насыщением поверхности наполнителей растворами стабилизаторов) на устойчивость к термоокислительной деструкции наполненных полимеров.

<sup>+</sup> Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: liliya.popova@mail.ru.

## Материалы и методы исследования

Объектом исследования являлись композиционные материалы на основе ПП марки Каплен 01030 (ТУ 2211-015-00203521-99, ООО НПП «НЕФТЕХИМИЯ», РФ), содержащие наполнители и стабилизаторы. В качестве наполнителей были использованы мелкодисперсный мрамор марки Омусарб 2-UR (ООО «ОМИА РУС», Россия), тальк марки Fintalk M30 (Mondo Minerals, Финляндия), рубленое стекловолокно (СВ) марки ЕС 13-4,5-54С (ОАО «Полоцк-Стекловолокно», РБ). В качестве стабилизаторов использовали промышленно выпускаемые добавки известных мировых производителей: Irganox 1010 – тетракис-(3-(3,5-дитретбутил-4-гидрокси-фенил)пропионат) пентаэритрит, Irganox B561 – смесь 80% Irgafos 168 (три-(2,4-дитретбутилфенил)-фосфит) и 20% Irganox 1010 (BASF, Германия), Sandostab P-EPQ – тетракис-(2,4-дитретбутил-4-фенил) [1,1-фенил]-4,4-диилбисфосфонит (Clariant, Швейцария). Irganox 1010 – мелкодисперсный порошок белого цвета,  $T_{пл} = 110-125$  °С,  $T_p = 350$  °С; Irgafos 168 – мелкодисперсный порошок белого цвета,  $T_{пл} = 183-186$  °С,  $T_p = 320$  °С; Sandostab P-EPQ – порошок белого цвета,  $T_{пл} = 85-95$  °С,  $T_p = 319$  °С. Образцы изготавливали методом литья под давлением на литьевой машине BOY 22A (Dr. Boy, Германия). Тепловое старение образцов осуществляли в термощкафу при температуре 150 °С. Концентрацию стабилизаторов в композициях варьировали от 0,3 до 1 мас.%, содержание наполнителей – 20 мас.%. В соответствии с ГОСТ 11262-80 определяли прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве до и после теплового старения (тензометр T2020 DC10 SH, Alpha Technologies, США). Скорость перемещения захватов разрывной машины составляла 50 мм/мин. Количество образцов в каждом испытании 10 шт. Перед определением деформационно-прочностных характеристик проводили кондиционирование образцов по ГОСТ 12423-66 в течение 6 ч при температуре  $(23 \pm 1)$  °С. Расчет эффективной энергии активации термоокислительной деструкции проводили в соответствии с методом Бройдо по кривым ТГА, снятым на приборе TGA/DSC1 (Mettler Toledo, Швейцария). Навеска материала составляла 30 мг, разрешение – 1 мкг, конечная температура – 500 °С, скорость подъема температуры составляла 5 °С/мин, точность контроля температуры  $\pm 2$  °С. Точность определения величины  $E_d$ , полученная с помощью метода Бройдо по 5 независимым кривым потери массы полимера находилась в пределах 1% с надежностью 0,95. Для подтверждения адсорбции стабилизаторов на поверхности наполнителей использовали метод ИК-спектроскопии (Nexus ESP, Thermo Nicolet, США). Полученные спектры обрабатывали с помощью программного обеспечения Omnic v6.0. Показатель преломления

прозрачных растворов стабилизирующих добавок в растворителях определяли на рефрактометре ИРФ-454Б в соответствии с ГОСТ 18995.2-73. За результат принимали среднее арифметическое трех измерений. Измерения проводили с точностью до 0,0001. Температура проведения испытаний была постоянна и составляла 20 °С. Изотермы адсорбции, отражающие зависимость количества адсорбированного азота на поверхности наполнителя от относительного давления при постоянной температуре, получали по методу определения удельной поверхности БЭТ на приборе NOVA 2200. Рабочая температура азота  $T_{кип} = 77$  К. Молекулярная площадь азота  $a_m = 0,162$  нм<sup>2</sup>.

## Результаты и их обсуждение

Для изучения влияния способа введения стабилизирующих добавок в ПКМ на его свойства композиты получали традиционным способом, а также с предварительным насыщением поверхности наполнителей стабилизаторами из растворов.

Изучение адсорбции стабилизатора из расплава полимера вызывает методические трудности, поэтому изучали адсорбцию стабилизирующих добавок из их растворов. Растворитель должен соответствовать ряду требований: 1) растворять достаточное для проведения эксперимента количество исследуемого стабилизатора; 2) быть прозрачным для возможности определения концентрации по показателю преломления; 3) при растворении исследуемых веществ не окрашиваться. Опытным путем установлено, что в ацетоне хорошо растворимы Irganox 1010 и Irganox B561. Sandostab P-EPQ хорошо растворяется в н-пропанолу с образованием прозрачного раствора. В качестве адсорбентов использовали исследуемые наполнители – мрамор, тальк и рубленое стекловолокно.

Исследовали адсорбционное взаимодействие на границе раздела фаз наполнитель – раствор стабилизатора. Для этого по стандартной методике [9] были получены изотермы адсорбции стабилизирующих добавок на наполнителях. Используемые наполнители предварительно промывали в органических растворителях. Промывание наполнителей осуществляли с целью удаления возможных загрязнений на их поверхности, способных исказить результаты эксперимента. Наполнители помещали в чистый растворитель и при интенсивном перемешивании отмывали трехкратно. Количество адсорбированного вещества на единице массы наполнителя при разных концентрациях равновесного раствора рассчитывали после предварительного исследования кинетики установления адсорбционного равновесия при температуре 20 °С. По результатам эксперимента определяли значения предельной адсорбции каждого стабилизатора на различных наполнителях, строили изотермы адсорбции.

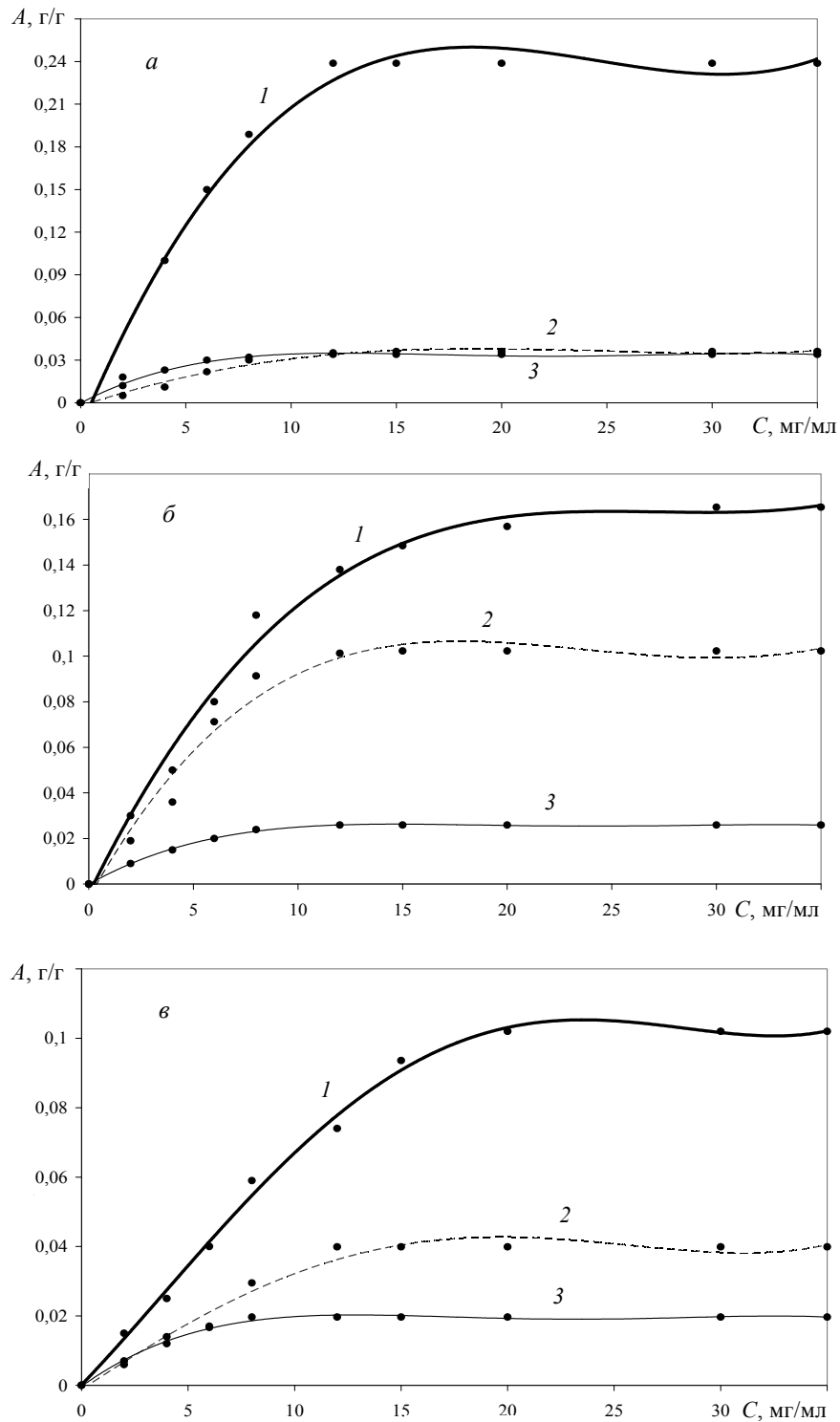


Рисунок 1 – Изотермы адсорбции стабилизаторов на наполнителях: 1 – Irganox 1010; 2 – Sandostab P-EPQ; 3 – Irganox B561; а – стекловолокно; б – мрамор; в – тальк

Изотермы адсорбции стабилизаторов на наполнителях представлены на рис. 1. Полученные данные свидетельствуют о том, что наибольшая величина предельной адсорбции характерна для стабилизатора Irganox 1010 и изменяется от 102 до 239 мг/г в зависимости от типа используемого наполнителя. Irganox 1010 относится к стабилизаторам фенольного типа. В его структуре присутствуют полярные гидроксильные и карбонильные

группы, способные к образованию водородных связей с адсорбционными центрами на поверхности наполнителей. Адсорбция стабилизатора также возможна за счет образования донорно-акцепторных комплексов, а также комплексов  $\pi$ -электрон-протон [10,11].

В составе Sandostab P-EPQ присутствуют только бензольные кольца, что делает возможным протекание адсорбции лишь по одному механизму

за счет взаимодействия с поверхностью наполнителей  $\pi$ -электронов бензольного кольца. Для Irganox B561, состоящего из фенольного и фосфорсодержащего стабилизаторов, наблюдается наименьшая адсорбция на всех наполнителях за счет возможности конкурирующей адсорбции этих компонентов [12].

Поэтому, очевидно, что взаимодействие стабилизатора Irganox 1010 с поверхностью наполнителей, содержащих активные группы, будет наиболее сильным. Наиболее высокие значения предельной адсорбции для всех стабилизаторов наблюдаются на стекловолкне и мраморе, наименьшие – на тальке.

Обработка поверхности наполнителей растворами стабилизаторов за счет протекания процессов адсорбции позволяет целенаправленно фиксировать стабилизирующие добавки. Стабилизатор сохраняет способность десорбироваться с поверхности наполнителя и при этом не утрачивает свое функциональное назначение.

Присутствие адсорбированных стабилизаторов на поверхности наполнителей подтверждено методом ИК-спектроскопии. Спектр мрамора после обработки и последующей отмывки стабилизатора содержит полосы поглощения, характерные для Irganox 1010:  $3640\text{ см}^{-1}$ ,  $766\text{ см}^{-1}$ ,  $1742\text{ см}^{-1}$ . О взаимодействии поверхностных гидроксильных групп наполнителя свидетельствует смещение полосы поглощения в области  $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ . Представленные данные указывают на сильное адсорбционное взаимодействие стабилизирующей добавки и мрамора. Аналогичные спектры сняты для всех исследуемых наполнителей и стабилизаторов. Установлено, что на поверхности тальки присутствует наименьшее количество адсорбированных стабилизаторов.

Для изучения процессов адсорбции на поверхности наполнителей по изменению структуры поверхности нами использован метод БЭТ [13].

На рис. 2 показаны сорбционные кривые азота, полученные для мрамора, до и после его обработки раствором стабилизатора Irganox 1010. Аналогичные кривые получены также для тальки и стекловолкна.

Видно, что после обработки поверхности раствором концентрация активных поверхностных центров снижается, т.к. происходит адсорбция стабилизатора, снижающая последующую адсорбцию азота на наполнителе после обработки (кривая 2). Полученные кривые могут служить косвенным подтверждением адсорбции стабилизатора на поверхности наполнителя и коррелируют с данными изотерм адсорбции из растворов стабилизаторов.

Для изучения влияния предложенного способа введения предварительно насыщенных стабилизаторами наполнителей на свойства ПКМ оценивали изменение деформационно-прочностных характеристик композитов до и после старения. Наиболее чувствительным показателем, характеризующим изменение свойств при старении, является относительное удлинение при разрыве  $\epsilon_r$  [14]. Поэтому эффективность действия стабилизирующих добавок оценивали по этому показателю. На рис. 3 представлены значения относительного удлинения при разрыве после 250 ч старения для композиций полученных традиционным способом и после предварительной адсорбции стабилизаторов на поверхности наполнителей. Для композитов, полученных по традиционной технологии, представлены значения  $\epsilon_r$  для образцов с оптимальной концентрацией стабилизаторов для каждого наполнителя.

Для ПКМ, содержащих мрамор и СВ, наблюдается ослабляющий эффект действия на матрицу стабилизатора Sandostab и наполнителя (образцы 11, 18), так как значения  $\epsilon_r$  ниже, чем у нестабилизированного наполненного ПП (образцы 8, 15),

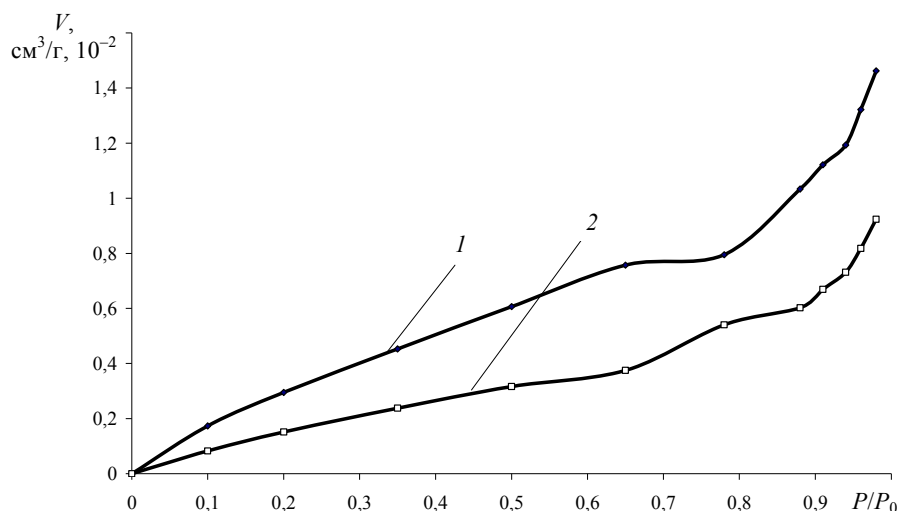


Рисунок 2 – Изотермы адсорбции азота на мраморе:

1 – изотерма адсорбции на исходном мраморе; 2 – изотерма адсорбции на мраморе после его насыщения стабилизатором

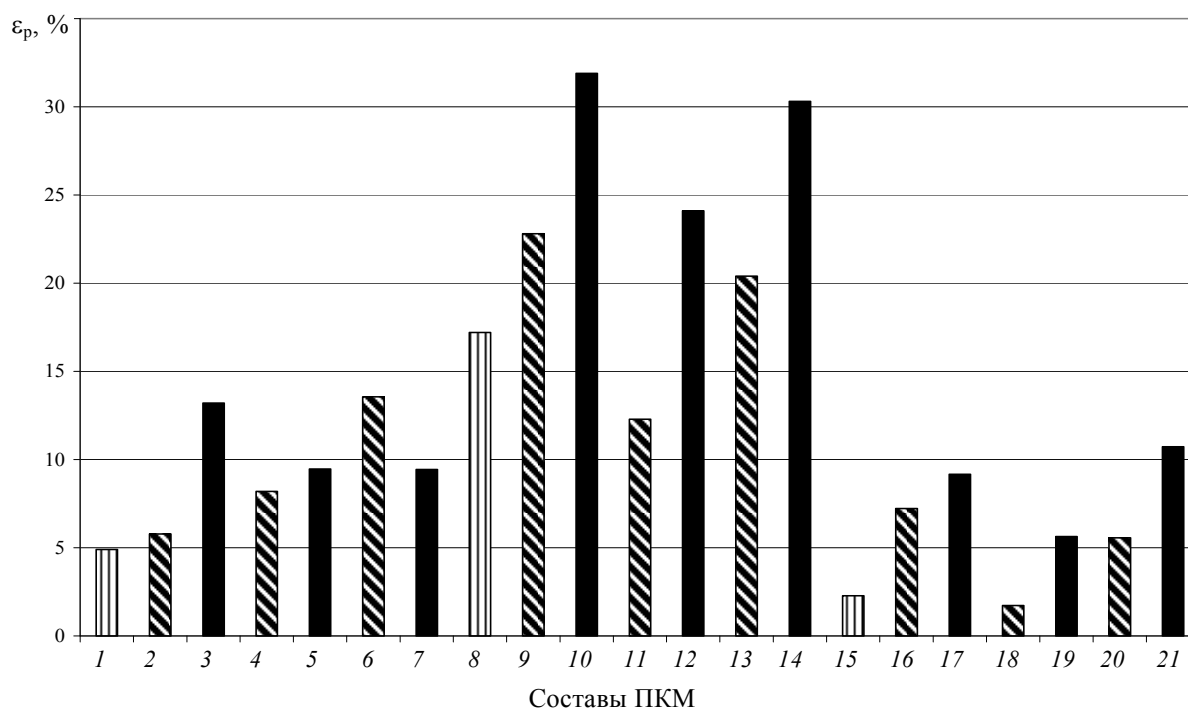


Рисунок 3 – Значения относительного удлинения  $\epsilon_p$  ПКМ после ускоренного термоокислительного старения в течение 250 ч при температуре 150 °С: 1 – ПП + т; 2 – ПП + т + I1010 (1%); 3 – ПП + т + I1010 (а); 4 – ПП + т + s (0,7%); 5 – ПП + т + s (а); 6 – ПП + т + Ib561 (0,7%); 7 – ПП + т + Ib561 (а); 8 – ПП + мр; 9 – ПП + мр + I1010 (0,5%); 10 – ПП + мр + I1010(а); 11 – ПП + мр + s (0,5%); 12 – ПП + мр + s (а); 13 – ПП + мр + Ib561 (0,7%); 14 – ПП + мр + Ib561 (а); 15 – ПП + СВ; 16 – ПП + СВ + I1010 (0,5%); 17 – ПП + СВ + I1010 (а); 18 – ПП + СВ + s (0,7%); 19 – ПП + СВ + s (а); 20 – ПП + СВ + Ib561 (0,7%); 21 – ПП + СВ + Ib561 (а); (а) – предварительная адсорбция

что свидетельствует о неэффективности действия стабилизатора в наполненном ПП. Использование Irganox 1010 и Irganox B561 при традиционном способе введения приводит к повышению устойчивости к действию температуры (образцы 2, 6, 9, 13, 16, 20), что указывает на усиливающее действие стабилизатора и наполнителя. Для ПКМ, полученных по новому способу, наблюдается значительное повышение устойчивости к термоокислительной деструкции (образцы 3, 10, 12, 14, 21). При введении стабилизатора Irganox B561 подобный эффект не наблюдается (образец 7). Это связано с незначительной адсорбцией добавки на поверхности талька, что коррелирует с данными по адсорбции (рис. 1, в). Возможно, такого количества стабилизатора недостаточно для длительной защиты полимера в течение времени старения 250 ч. Использование мрамора с предварительно адсорбированным стабилизатором Irganox 1010 (образец 10) приводит к значительному (на 40%) повышению термостабильности, что свидетельствует о перспективности данного метода.

Для подтверждения результатов повышения термостабильности ПКМ, полученных по новому способу, использовали независимый метод, основанный на определении эффективной энергии активации термоокислительной деструкции. Полученные результаты представлены на примере не подвергнутых старению стабилизированных и нестабилизированных композиций ПП, содержащих в качестве наполнителя мрамор (рис. 4).

При совместном введении мрамора и стабилизаторов Irganox 1010 и Irganox B561 наблюдается эффект повышения устойчивости к тепловому старению (образцы 4 и 10). В случае применения стабилизатора Sandostab P-EPQ не наблюдается увеличения значения эффективной энергии активации (образец 7), стабилизирующий эффект не наблюдается, что коррелирует с данными по относительному удлинению при разрыве (рис. 3, образец 11). Таким образом, при совместном введении стабилизаторов и наполнителей может наблюдаться как эффект повышения устойчивости к тепловому старению, так и обратный эффект. Использование предварительно обработанных наполнителей приводит к значительному повышению энергии активации термоокислительной деструкции (образцы 5, 8, 11). Из используемых стабилизаторов наибольший стабилизирующий эффект при новом способе введения наблюдается для Irganox 1010 (образец 5). При этом наблюдается повышение термостабильности на 26%. Это объясняется высокой адсорбционной способностью данного стабилизатора благодаря наличию в его структуре полярных гидроксильных, карбоксильных групп, бензольных колец, а также большой удельной поверхностью мрамора, присутствию на его поверхности активных центров, способных вступать во взаимодействие с полярными группами стабилизатора.

Использование мрамора, обработанного раствором Irganox 1010, позволяет сократить необхо-

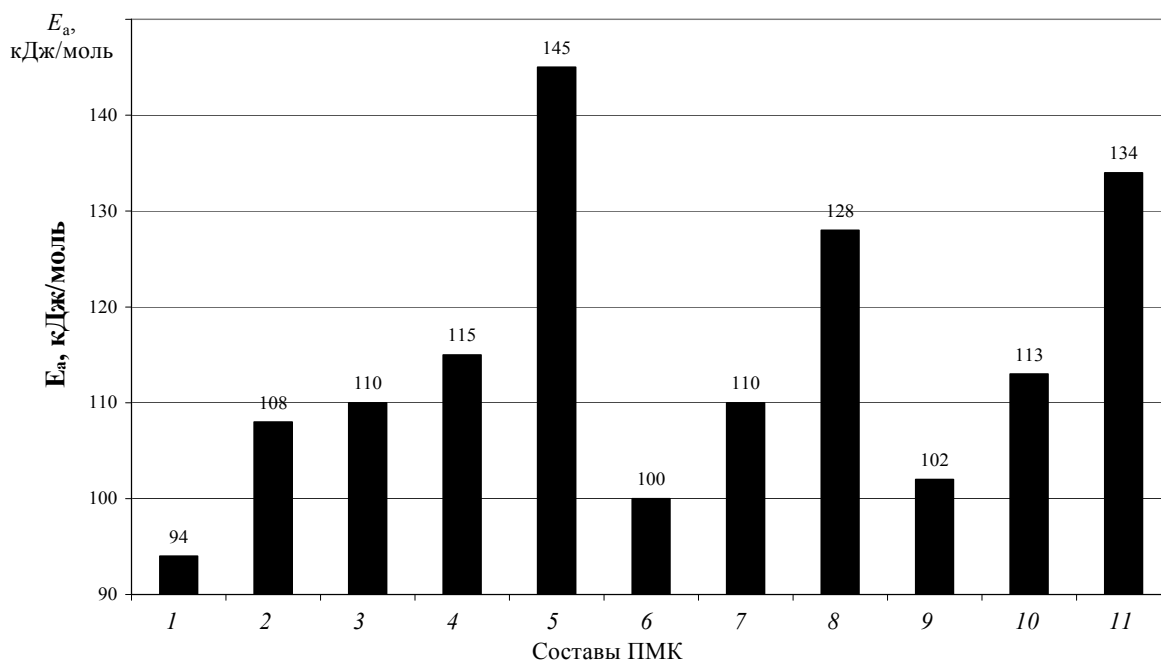


Рисунок 4 – Значения эффективной энергии активации  $E_a$  термоокислительной деструкции: 1 – ПП; 2 – ПП + I1010 (0,5%); 3 – ПП + мр; 4 – ПП + мр + I1010 (0,5%); 5 – ПП + мр + I1010 (а); 6 – ПП + s (0,7%); 7 – ПП + мр + s (0,5%); 8 – ПП + мр + s (а); 9 – ПП + Iб561 (0,4%); 10 – ПП + мр + Iб561 (0,7%); 11 – ПП + мр + Iб561 (а)

димое количество стабилизатора до 0,4 мас.% (в 1,25 раза меньше, чем при традиционном введении стабилизатора) с одновременным значительным повышением термостабильности. В случае индивидуального введения компонентов – наполнителя и стабилизатора необходимая концентрация стабилизатора составляет 0,5 мас. %.

Таким образом, можно проследить тенденцию увеличения стойкости к длительному воздействию температуры в присутствии кислорода воздуха для ПКМ, полученных по новому способу введения компонентов ПКМ. Причиной этого может быть тот факт, что стабилизатор, находящийся на поверхности наполнителей, более равномерно распределяется в объеме полимерной матрицы, так как введенное количество наполнителя на два десятичных порядка выше количества стабилизатора, дозируемого традиционным способом. В результате, исключаются области в полимерной матрице с передозировкой стабилизатора, при которой он начинает функционировать как инициатор термоокислительной деструкции. Возможно использование меньшего количества стабилизаторов по сравнению с традиционной технологией получения ПКМ, за счет его более равномерного распределения и адресного действия в матрице.

При повышенной температуре стабилизатор начинает десорбироваться с поверхности наполнителя, нейтрализует действие макрорадикалов. Происходит постепенное расходование стабилизатора, в результате чего возникает градиент концентраций стабилизатора в объеме полимера и на поверхности наполнителя. Стабилизатор десорбируется с наполнителя и диффундирует в области полимерной матрицы с пониженным содержанием

стабилизатора до выравнивания химических потенциалов. Так как стабилизатор десорбируется дозированно, то ликвидируется возможность передозировки стабилизатора. Этим объясняется его пролонгирующее и адресное действие. Кроме того, при насыщении наполнителей стабилизаторами из пор и микротрещин удаляется воздух, а вместе с ним и кислород, который при традиционной технологии поступает вместе с наполнителем в полимерную матрицу, дополнительно иницируя окислительные процессы, приводящие к деструкции макромолекул.

## Выводы

В работе предложен и обоснован (на примере полипропилена) новый способ термоокислительной стабилизации полимерных композиционных материалов в результате предварительного насыщения поверхности наполнителей стабилизаторами. Предложенный способ обеспечивает существенное повышение устойчивости к тепловому старению полимерных композиционных материалов при одновременной значительной экономии термостабилизатора за счет более равномерного распределения в матрице, адресной десорбции его с поверхности наполнителя и пролонгированного действия по сравнению с традиционной технологией получения наполненных композитов. Полученные в работе данные об индивидуальном и совместном действии наполнителей и стабилизаторов в композитах на основе полипропилена могут быть использованы при разработке полимерных композиционных материалов на основе других термопластичных матриц.

## Обозначения

ПП – полипропилен; СВ – стекловолокно; ТГА – термогравиметрический анализ; ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия; БЭТ – метод Брюнера–Эммета–Теллера; ПКМ – полимерный композиционный материал; а – адсорбированный;  $\epsilon_p$  – относительное удлинение при разрыве, %.

## Литература

1. Chatterjee, A. Thermal stability of polypropylene/carbon nanofiber composite / A. Chatterjee, B.L. Deopura // *J. Applied Polymer Science*. – 2006. – Vol. 100, № 5. – P. 3574–3578.
2. Huang, R. High density polyethylene composites reinforced with hybrid inorganic fillers: morphology, mechanical and thermal expansion performance / R. Huang [et al.] // *Materials*. – 2013. – Vol. 6, № 9. – P. 4122–4413.
3. Malik, J. Новые системы стабилизаторов в полиолефиновых водопроводных трубах / J. Malik, M. Sidgi // *Пластические массы*. – 2006. – № 10. – С. 36–39.
4. Калинин, Э.Л. Прогрессивные технологии стабилизации полимерной продукции / Э.Л. Калинин [и др.] // *Полимерные материалы*. – 2008. – № 7. – С. 3–14.
5. Kandare, E. Probing synergism, antagonism, and additive effects in poly(vinyl ester) (PVE) composites with fire retardants / E. Kandare [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*. – 2006. – Vol. 91, № 6. – P. 1209–1218.
6. Wilen, C.E. Improving weathering resistance of flame-retarded polymers / C.E. Wilen, R. Pfaendner // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2013. – Vol. 129, № 6. – P. 925–944.
7. Pena, J.M. Interactions between carbon black and stabilizers in LDPE thermal oxidation / J.M. Pena [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*. – 2001. – Vol. 72, № 1. – P. 163–174.
8. Машко, Т.Л. Влияние новых медьсодержащих добавок на термоокислительную стабильность поликапроамида / Т.Л. Машко, Е.В. Калугина // *Пластические массы*. – 2006. – № 1. – С. 37–41.
9. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Ч. Джайлис [и др.]; под общ. ред. Г. Парфита, К. Рочестера. – М.: Мир, 1986. – 488 с.
10. Ленартович, Л.А. Взаимное влияние наполнителей и стабилизаторов в полимерных композиционных материалах / Л.А. Ленартович, Н.Р. Прокопчук, В.В. Яценко, Т.А. Бутько // *Труды БГТУ*. – 2011. – № 4: Химия, технология органических веществ и биотехнология. – С. 98–102.
11. Булычев, Н.А. Исследование адсорбции полимеров на поверхности неорганических пигментов методом инфракрасной спектроскопии / Н.А. Булычев // *Материаловедение*. – 2009. – № 10. – С. 2–9.
12. Иванова, Н.И. Адсорбция смеси ПАВ из водных растворов на поверхности карбоната кальция / Н.И. Иванова // *Коллоидный журнал*. – 2000. – Т. 62, № 1. – С. 65–69.
13. Грег, С. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость / С. Грег, К. Синг; пер. с англ. А. П. Карнаухова. – 2-е изд. – М.: Мир, 1984. – 306 с.
14. Ускоренные методы испытаний химикатов-добавок в полимерных материалах. (Методы предварительной оценки противостарителей для пластмасс и эластомеров) / В. Г. Бабаян [и др.]. – М.: НИИТЭХИМ, 1975. – 31 с. – (Обзорная информация / Научно-исследовательский институт технико-экономических исследований).

Lenartovich L. A. and Prokopchuk N. R.

### The new method of obtainment of filled stabilized polymers.

In the work has been shown the influence of traditional and proposed methods of introducing stabilizers on the properties of polymer composites. It has been proved the adsorption of stabilizers on the filler's surface on the basis of BET and IR spectroscopy methods. It has been determined using independent methods for determining deformation-strength properties of composites and TGA analysis the significant enhancement of thermal stability of composites obtained by a new method. It has been explained the mechanism prolonged and address action of stabilizers, which desorb from filler's surface. The mechanism shows that stabilized filled polyolefin's composites which obtain on the offered way in comparison with traditional is characterized by increasing thermostability on 10–40% and decreasing quantities of stabilizers.

**Keywords:** polymer composite material, filler, stabilizer, adsorption.

*Поступила в редакцию 30.06.2015.*

© Л. А. Ленартович, Н. Р. Прокопчук, 2015.