

DOI: 10.32864/polymmattech-2019-5-4-64-70

УДК 661.682; 535.37

ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПОКРЫТИЙ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В. В. ВАСЬКЕВИЧ¹, В. В. СИДСКИЙ¹⁺, А. В. СЕМЧЕНКО¹, В. Е. ГАЙШУН¹, Д. Л. КОВАЛЕНКО¹, А. А. БОЙКО², А. А. АЛЕКСЕЕНКО²

¹Гомельский государственный университет имени Ф. Скорины, ул. Советская, 104, 246019, Гомель, Беларусь

²Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого, пр-т Октября, 48, 246746, г. Гомель, Беларусь

Рассмотрены особенности низкотемпературного синтеза композиционных покрытий на поверхности акрилового стекла, формируемых золь-гель методом на основе зольей соляной кислоты и металлоорганических соединений кремния: тетраэтилортосиликата и метилтриэтоксисилан. Показано, что эффективная динамическая вязкость пленкообразующего раствора наиболее стабильна во временном интервале 40–100 суток с момента его получения.

Исследование физико-механических и оптических свойств золь-гель покрытий (ЗГП) показывает, что покрытия, содержащие до 5 мас.% органических красителей: родамин 6Ж, кумарин 7 и метиленовый синий обладают наилучшей адгезией к подложке и механической прочностью. Полученные покрытия выдерживают не менее 5000 циклов истирания (при нагрузке на резиновый наконечник в 200 Н). В случае дополнительного введения в золь солей металлов: 5 мас.% нитрата железа или меди и 2 мас.% нитрата кобальта стойкость к истиранию покрытий ухудшается на 46% и на 14% соответственно, что соответствует первому классу адгезии. Для полученных покрытий изучены обзорные спектры поглощения в области длин волн 200–650 нм. Проведенные исследования подтверждают высокую оптическую однородность ЗГП.

На основании полученных данных показана возможность использования ЗГП разработанного состава как защитно-декоративных и функциональных светофильтров (для $\lambda = 450–650$ нм), предназначенных к применению в качестве первого слоя защиты поверхностей полимерных корпусов электронной и бытовой техники.

Ключевые слова: золь-гель технология, органические красители, покрытия, адгезия, прочность, вязкость, спектры поглощения.

FORMATION AND RESEARCH OF SOL-GEL COATINGS PROPERTIES FOR MODIFICATION OF POLYMER MATERIALS SURFACE

V. V. VASKEVICH¹, V. V. SIDSKY¹⁺, A. V. SEMCHENKO¹, V. E. GAISHUN¹, D. L. KOVALENKO¹, A. A. BOIKO², A. A. ALEKSEENKO²

¹Francisk Skorina Gomel State University, Sovetskaya St., 104, 246019, Gomel, Belarus

²Pavel Sukhoy Gomel State Technical University, Octiabria Ave, 48, 246746, Gomel, Belarus

The features of low-temperature synthesis of composite coatings on the surface of acrylic glass have been considered. These coatings were formed using by the sol-gel method on the basis hydrochloric sols and organometallic silicon compounds: tetraethylorthosilicate and methyltriethoxysilane are considered. It has been shown that the effective dynamic viscosity of the film-forming solution is most stable during the time interval of 40–100 days from the moment of its forming.

⁺ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: sidsky@gsu.by

A research of the physical and mechanical properties of sol-gel coatings (SGC) shows that coatings containing organic dyes rhodamine 6G, coumarin 7 and methylene blue have the best adhesion to the substrate and mechanical resistance. Obtained coatings have adhesion resistance to abrasion of, at least, 5000 cycles when the load on the rubber tip is 200 N. If metal salts are additionally introduced into the sol: iron and copper nitrate with a concentration of 5 wt.% and cobalt nitrate with a concentration of 2 wt.% — the wear resistance of the coatings decreased, at best, up to 46%, and, at worst, up to 14%, what suits the first adhesion class. Survey absorption spectra in the wavelength range 200–650 have been studied for the resulting coating. Research confirms the high optical uniformity of the SGC.

Based on the obtained data it was suggested that SGC of the resulting composition might be used as protective-decorative and functional light filters (for $\lambda = 450\text{--}650\text{ nm}$). These filters are intended to be used as a surfaces first protection layer of polymer frames of household appliances.

Keywords: sol-gel technology, organic dyes, coatings, adhesion, strength, viscosity, absorption spectra.

Введение

В настоящее время известны органо-неорганические материалы, которые могут демонстрировать необычайную твердость, будучи очень гибкими и эластичными [1]. Тонкие покрытия из этих материалов характеризуются прозрачностью, химической стойкостью, стойкостью к механическим воздействиям, в связи с чем сфера применения таких материалов действительно широка, важная их которых — это получение стойких декоративных и долговечных защитных покрытий на поверхности изделий из акрилового стекла. Кроме того, окрашенные органическими красителями кремнеземные золь-гель пленки имеют неплохие перспективы использования в качестве защитных покрытий пластиковых поверхностей датчиков [2], в качестве светофильтров [3] и фотохимических сенсоров [4].

Большинство органо-неорганических материалов используют в неокрашенном виде или с базовой окраской. Тем не менее, такие материалы все чаще используют не только в качестве декоративных, но и в качестве функциональных покрытий.

Наименее энергозатратным и простым методом формирования защитных декоративных покрытий на поверхности изделий из пластика является золь-гель метод [5]. Золь-гель технологию используют для создания функциональных материалов на основе неорганических полимерных матриц с включенными в полимерную структуру органическими красителями. Изменения условий синтеза и формирования пленки обеспечивают получение гибридных материалов, обладающих широким спектром структурных и функционально значимых характеристик [6–8].

Цель работы — формирование золь-гель методом защитных покрытий на поверхности акрилового стекла; исследование влияния состава, условий и режимов синтеза на их физико-механические и оптические свойства.

Материалы и методы исследования

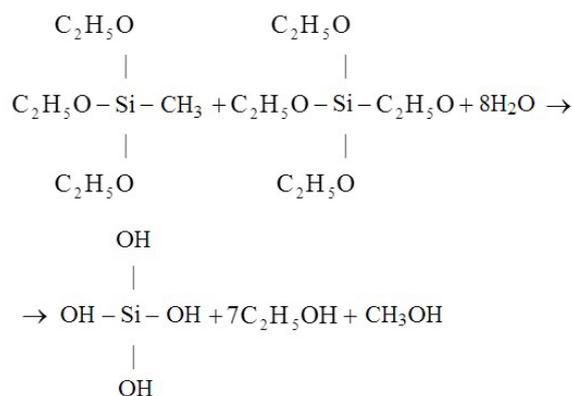
Для получения окрашенного покрытия на пластиковой подложке приготовили исходные золи нескольких составов — на основе металлоорганиче-

ских соединений кремния: тетраэтилортосиликата (ТЭОС) («Sigma-Aldrich», Германия) и метилтриэтоксисилана (МТЭС) («Sigma-Aldrich», Германия), изопропанола (ХЧ, ГОСТ 9805) и раствора соляной кислоты (ТУ 2642-001-56278322-2008).

Опытным путём установили, что наиболее оптимальным является состав, формируемый на основе ТЭОС и МТЭС с объемным соотношением компонентов: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 : \text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 = 1 : 2$ [5].

Схема, отражающая стадии получения защитно-декоративных покрытий на поверхности акрилового стекла (ПММА), представлена на рис. 1.

В исходном состоянии, указанные соединения не образуют полимерных цепочек (даже при введении в них органических растворителей). Для проведения реакций полимеризации (с целью образования золя, а затем геля на его основе) требуется введение или воды, или неорганических соединений с ОН-группами, которые инициируют реакции гидролиза и поликонденсации. Для проведения реакции гидролиза перечисленных выше кремнийорганических соединений, использовали дистиллированную воду квалификации «ос. ч.». При кислотном гидролизе в этом случае будет происходить постепенное замещение всех алкильных групп ОН-группой, с образованием водно-спиртовой смеси сложного состава:

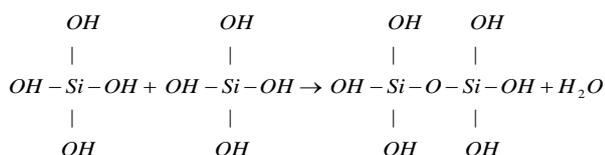


Образовавшиеся молекулы гидроксида кремния $\text{Si}(\text{OH})_4$ взаимодействуют между собой через не скомпенсированные кислородные связи, образуя полимерные цепочки, а на их основе при сушке (и гелировании) — трехмерную сетчатую структуру



Рисунок 1 — Схема получения композиционных защитных покрытий
Fig. 1 — The scheme of obtaining composite protective coatings

посредством формирования $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ связей. В общем случае гидролиз протекает в водно-спиртовой среде. Необходимо отметить, что при длительном хранении таких растворов происходит произвольная полимеризация поликремневой кислоты. Во время созревания золя (при формировании плёнкообразующего раствора) происходят реакции поликонденсации, показанные на схеме:



Эти превращения протекают при относительно низких температурах 25 °С. Конечная структура образующегося коллоидного раствора определяется типом и концентрацией катализатора, полярностью органического растворителя и температурой проведения золь-гель перехода.

Динамическую вязкость растворов изучали с помощью ротационного вискозиметра "RHEOTEST 2.1" («MLW», Германия) с использованием цилиндрической системы в диапазоне скоростей сдвига 0–1312 с⁻¹. Измерения проводили при 20 °С.

Для получения защитно-декоративных покрытий в пленкообразующий раствор вводили органические красители родамин 6Ж («ч. д. а», ТУ 6-09-2463-82), кумарин 7 («Sigma-Aldrich», Гер-

мания) и метиленовый синий («ч. д. а.», ТУ 2463-044-05015207-97). Органические красители обладали хорошей растворимостью в полученных пленкообразующих растворах, что позволяло достигать их высоких концентраций (до 5 мас.%) без протекания процесса агрегации красителей.

Органо-неорганические золь-гель покрытия на подложки наносили методом распыления, так как данный метод позволяет получить защитные покрытия необходимой толщины на пластике сложной формы в любых производственных условиях, включая как ручное распыление, так и нанесение раствора на полностью автоматизированных поточных линиях.

После нанесения на поверхности подложки формируется однородное по толщине покрытие, состоящее из поликремниевой кислоты и органического красителя (в случае необходимости). Последующая термическая обработка приводит к завершению реакций разложения промежуточных продуктов гидролиза и к полному удалению растворителя и органических остатков. Для свободного удаления паров растворителей по всему объёму покрытия сушку проводили ступенчато:

1 этап — использовали технический фен с потоком горячего воздуха с температурой 150–200 °С в течение 60 с;

2 этап — в сушильном шкафу, при температуре 120–150 °С в течение 120 мин.

Для исследования адгезии органо-неорганического покрытия к пластику использовали

метод решетчатых надрезов (ГОСТ 31149) с использованием многолезвийного ножа-адгезиметра «Константа-КН1» («КОНСТАНТА», Россия) [9].

Наиболее подходящими методами определения механической прочности покрытий являются те, которые основаны на определении прочности покрытий к истиранию. Прочность полученных в работе защитных золь-гель покрытий определяли методом истирания резиновым наконечником, изготовленным из пищевой резины средней плотности, через батистовую прокладку согласно ГОСТ 33001 при следующих параметрах: частота вращения 300 об/мин, общее число оборотов — 6000, нагрузка на наконечник 200 г, расстояние от оси вращения 5 мм.

Для исследования пригодности полученных покрытий в качестве функциональных светофильтров проведены исследования их спектров поглощения с использованием спектрофлуориметра «Solar SM-2203» («СОЛАР», Беларусь) в режиме «Поглощение»: начальная длина волны = 200 нм, конечная длина волны = 650 нм, шаг длины волны = 1 нм, спектральная ширина щели = 1 нм

Результаты и их обсуждение

Важной характеристикой, влияющей на качество золь-гель покрытия, является вязкость исходного пленкообразующего раствора (ПОР). Большинство ПОР с увеличением времени хранения становятся более вязкими, в результате чего получаемые на их основе покрытия теряют свои функциональные характеристики, например, частично разрушаются на поверхности подложки в процессе её термообработки. Исследования вязкости позволяют определить максимальное время пригодности полученного раствора для формирования покрытий с требуемыми характеристиками. На рис. 2 приведены результаты исследований динамической вязкости.

Из рис. 2 видно, что динамическая вязкость пленкообразующих растворов незначительно увеличивается с течением времени от 5,17 мПа·с (для свежего золя) до 6,81 мПа·с (для золя, хранившегося более 140 сут). Как известно [5], пленкообразующий раствор обладает способностью формировать прочные и однородные покрытия только после определенного времени выдержки. Это время зависит непосредственно от состава и соотношения исходных компонентов. Так как для формирования однородного

покрытия на поверхности подложки динамическая вязкость исходного пленкообразующего раствора не должна превышать 6,5 мПа·с [5], время хранения приготовленного пленкообразующего раствора не должно превышать 120 сут. При динамической вязкости 6,5 мПа·с и более в растворе начинают преобладать полимеризованные цепочки молекул, которые дестабилизируют раствор, способствуя ускоренному гелеобразованию и затрудняют равномерное формирование покрытия.

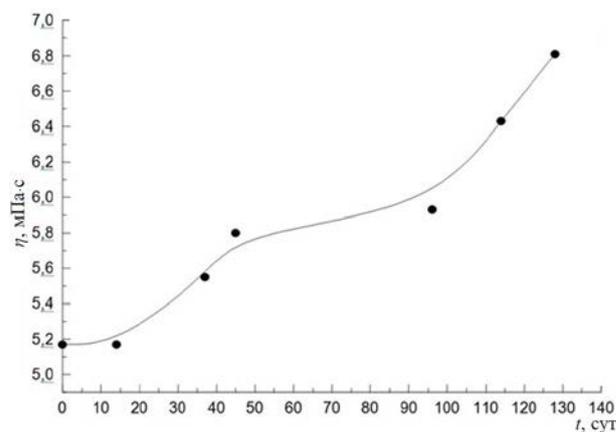


Рисунок 2 — Зависимость эффективной динамической вязкости пленкообразующего раствора от времени хранения раствора
Fig. 2 — The dependence of the effective dynamic viscosity of the film-forming solution on the storage time of the solution

Полученные покрытия выполняют не только декоративную функцию, но также предназначены для защиты поверхностей от механических повреждений, например в салонах автомобилей, на приборных панелях, на корпусах мобильных телефонов, на клавиатурах и т. п. Поэтому важным является оценка их адгезии к подложке и механических свойств.

Результаты исследования адгезии полученных покрытий представлены в табл. 1.

Результаты испытания показали, что покрытие без добавок и покрытие, содержащие органические красители, имеют самую высокую адгезию к подложке — края надрезов полностью гладкие; сегменты нарезанной решетки не отслоились. Адгезия покрытий, содержащих соли металлов, ниже. Площадь отслоений немного превышает 5% площади решетки. Такой результат свидетельствует о том, что все покрытия выдерживают

Таблица 1 — Адгезия золь-гель покрытий к поверхности акрилового стекла
Table 1 — The adhesion of the sol-gel coatings to acrylic glass surface

Образец		Описание	Классификация в баллах
Покрытие без добавок			0
Покрытия с органическими красителями	Родамин 6Ж	Края надрезов полностью гладкие; ни один из квадратов в решетке не отслоился	0
	Кумарин 7		0
	Метиленовый синий		0
Покрытия с солями металлов	Нитрат железа	Отслоение мелких чешуек покрытия на пересечении надрезов. Площадь отслоений немного превышает 5% площади решетки	1
	Нитрат меди		1
	Нитрат кобальта		1

испытания. Разница в классах адгезии обусловлена тем, что молекулы органических красителей отлично встраиваются в аморфную решетку SiO_2 даже при температурах обработки до $180\text{ }^\circ\text{C}$, тогда как введение солей металлов приводит к образованию дефектов, ухудшению качества получаемого покрытия и, как следствие, к ухудшению адгезии покрытий к подложке.

Результаты исследования механической прочности покрытий, содержащих органические красители и соли металлов, представлены в табл. 2. Установлено, что введение в золь органических красителей не влияет на механическую стойкость готовых покрытий к истиранию – все покрытия выдерживают 5000 циклов истирания. Таким об-

разом, пленки, полученные из золь, содержащих органические красители, обладают достаточной механической прочностью и могут быть использованы в качестве защитно-декоративных покрытий. Добавление в золь солей металлов приводит к ухудшению механических свойств покрытия — увеличение концентрации солей приводит к снижению количества циклов истирания до начала разрушения покрытия на поверхности подложки.

Для исследования пригодности полученных покрытий в качестве функциональных светофильтров провели оценку их оптических свойств. Результаты исследования спектров поглощения золь-гель покрытий содержащих органические красители представлены на рис. 3.

Таблица 2 — Механическая прочность золь-гель покрытий на поверхности акрилового стекла
Table 2 — Mechanical strength of sol-gel coatings on the surface of acrylic glass

Образец		Концентрация красителя, мас. %	Количество циклов истирания
Покрытие без добавок		0	не менее 5000
Покрытия с органическими красителями	Родамин 6Ж	0,5	
		1,5	
	Кумарин 7	0,5	
		1,5	
	Метиленовый синий	0,5	
		1,5	
Покрытия с солями металлов	Нитрат железа	2	3500
		5	2700
	Нитрат меди	2	4200
		5	3600
	Нитрат кобальта	2	4300
		5	3800

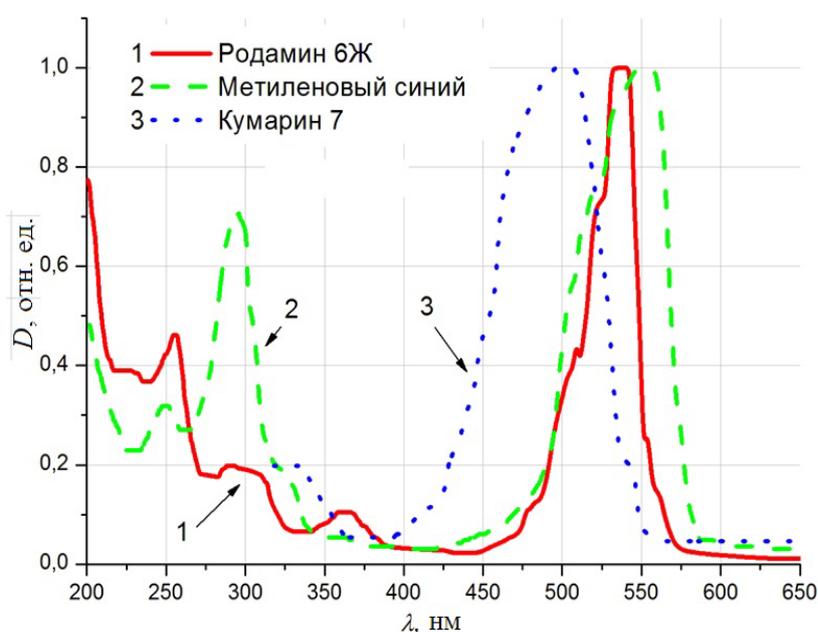


Рисунок 3 — Спектры поглощения получаемых покрытий
Fig. 3 — Absorption spectra of the resulting coatings

Интенсивная полоса в видимой части спектра поглощения пленок, содержащих Родамин 6Ж, обусловлена $S_1 \leftarrow S_0$ переходами молекул красителя и является основной функциональной полосой при использовании этих пленок в качестве светофильтров. Для мономерной формы Родамина 6Ж ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$) в подобных матрицах наблюдали $S_1 \leftarrow S_0$ полосу с максимумом при 534 нм [1, 11]. Причем в спектре димеров наиболее интенсивной оказывается длинноволновая компонента, которая обычно не несколько нанометров смещена в красную сторону относительно полосы поглощения мономеров [3]. Спектр сложных ассоциатов характеризуется обратным соотношением интенсивностей этих компонент и небольшим изменением положения их максимумов. Ослабление коротковолновой компоненты $S_1 \leftarrow S_0$ полосы при превращении золь-пленки в гель-пленку свидетельствует об уменьшении концентрации последних в результате образования в матрице силанольных (Si–OH) и силоксановых (Si–O–Si) групп, в которые встраиваются молекулы красителя [9].

Таким образом, полученные покрытия на поверхности пластиковых подложек могут быть использованы в качестве функциональных светофильтров в области 450–650 нм.

Выводы

В работе описан золь-гель метод получения защитно-декоративных органо-неорганических покрытий на поверхности акрилового стекла. Оптимизированы технологические режимы нанесения и термообработки золь-гель покрытий.

Представлены результаты исследования вязкости исходных пленкообразующих растворов от времени их хранения. Установлено, что приготовленные растворы пригодны для формирования покрытий в течении 120 сут.

Проведены исследования адгезии и стойкости к истиранию полученных покрытий к подложкам из акрилового стекла. Установлено, что введение в состав исходного пленкообразующего раствора органических красителей не влияет на адгезию и механические свойства получаемых покрытий (класс адгезии — 0, 5000 циклов истирания), в то время как введение солей металлов приводит к ухудшению качества получаемых покрытий (класс адгезии — 1, 2700–3800 циклов истирания).

Исследования оптических свойств полученных покрытий показывает возможность использования разработанных защитно-декоративных золь-гель покрытий в качестве недорогих функциональных светофильтров в области 450–650 нм.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований №Ф19АРМГ-001.

Обозначения

АСМ — атомно силовая микроскопия; МТЭС — метилтриэтоксисилан; ПММА — полиметилметакрилат; ПОР — пленкообразующий раствор; ТЭОС — тетраэтилоортосиликат; D — коэффициент поглощения; t , сут — время хранения раствора; λ , нм — длина волны; η , мПа·с — динамическая вязкость.

Литература

1. Кудина Е. Ф. Органосиликатные материалы (обзор) // *Материалы, технологии, инструменты*. 2013. Т. 18, № 4. С. 31–42.
2. Badocco D., Cester D., Filippi D., Fontana C. L., Gross S., Lunardon M., Mistura G., Moretto S., Pastore P., Pierno M., Romanini F., Stevanato L. Realization and characterization of a protective coating for plastic scintillators used as sensors of radioactive contaminants in water // *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research*, A, 2018, vol. 906, pp. 50–55.
3. Малашкевич Г. Е., Подденежный Е. Н., Мельниченко И. М., Прокопенко В. Б., Демьяненко Д. В. Спектрально-люминесцентные и прочностные свойства родамин 6Ж-содержащих кремнеземных гель-пленок // *Физика твердого тела*. 1998. Т. 40, № 3. С. 466–471.
4. Reisfeld R., Jorgensen C. K. Optical properties of colorants or luminescent species in sol-gel glasses // *Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses*, 2005, vol. 77, pp. 207–256.
5. Васкевич В. В., Гайшун В. Е., Коваленко Д. Л., Сидский В. В. Защитные золь-гель покрытия с гидрофобными свойствами // *Проблемы физики, математики и техники*. 2011, № 3 (8). С. 15–19.
6. Kudina E. F., Pechersky G. G. Nanostructured Organosilicate Composites: Production, Properties, Application // *Resin Composites: Properties, Production and Application* / ed. Deborah B. Song. New York: Nova Science Publishers, 2011, ch. 3, pp. 101–128.
7. Pechersky G. G., Kudina E. F. Multifunctional Hybrid Organosilicate Materials Prepared by the Sol-Gel Method // *Glass Physics and Chemistry*, 2011, vol. 37, no. 6, pp. 583–589.
8. ГОСТ 31149-2014 (ISO 2409:2013). Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом решетчатого надреза. Введ. 01.09.2015. М.: Издательство стандартов, 2015. 12 с.
9. Suratwala T., Gardlund Z., Davidson K., Uhlmann D. R. Silylated Coumarin Dyes in Sol-Gel Hosts. 2. Photostability and Sol-Gel Processing // *Chem. Mater.*, 1998, is. 10, pp.199–209.
10. Sugiarto I. T. Analysis of dual peak emission from Rhodamine 6G organic dyes using photoluminescence // *Journal of Physics: Conference Series*, 2017, vol. 817, no. 1, pp. 012047.
11. Khader M. A. Lasing characteristics of Rhodamine B and Rhodamine 6G as a sensitizer in sol-gel silica // *Optics & Laser Technology*, 2008, is. 40, pp. 445–452.

References

1. Kudina E. F. Organosilikatnye materialy (obzor) [Organosilicate materials (review)]. *Materialy, tekhnologii, instrumenty* [Materials. Technologies. Tools], 2013, vol. 18, no. 4, pp. 31–42.
2. Badocco D., Cester D., Filippi D., Fontana C. L., Gross S., Lunardon M., Mistura G., Moretto S., Pastore P., Pierno M., Romanini F., Stevanato L. Realization and characterization of a protective coating for plastic scintillators used as sensors of radioactive contaminants in water. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research*, A, 2018, vol. 906, pp. 50–55.
3. Malashkevich G. E., Poddenezhnyy E. N., Mel'nichenko I. M., Prokopenko V. B., Dem'yanenko D. V. Spektral'no-lyuminescentnye i prochnostnye svoystva rodamin 6Zh-soderzhashchikh kremnezemnykh gel'-plenok [Spectral-luminescent and strength properties of rodamin 6J-containing silica gel films]. *Fizika tverdogo tela* [Physics of the Solid State], 1998, vol. 40, no. 3, pp. 466–471.
4. Reisfeld R., Jorgensen C. K. Optical properties of colorants or luminescent species in sol-gel glasses // *Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses*, 2005, vol. 77, pp. 207–256.
5. Vaskevich V. V., Gaishun V. E., Kovalenko D. L., Sidsky V. V. Zashchitnye zol'-gel' pokrytiya s gidrofobnymi svoystvami [Pro-

- tective sol-gel coating with hydrophobic properties]. *Problemy fiziki, matematiki i tekhniki* [Problems of physics, mathematics and technics], 2011, № 3(8), pp. 15–19.
6. Kudina E. F., Pechersky G. G. Nanostructured Organosilicate Composites: Production, Properties, Application. *Resin Composites: Properties, Production and Application*. Ed. Deborah B. Song. New York: Nova Science Publishers, 2011, ch. 3, pp. 101–128.
 7. Pechersky G. G., Kudina E. F. Multifunctional Hybrid Organosilicate Materials Prepared by the Sol-Gel Method. *Glass Physics and Chemistry*, 2011, vol. 37, no. 6, pp. 583–589.
 8. GOST 31149-2014 (ISO 2409:2013). Materialy lakokrasochnye. Opredelenie adgezii metodom reshchatogo nadreza [State standard 31149-2014 (ISO 2409:2013). Paintwork materials. Determination of adhesion by trellised notch]. Moscow: Izdatel'stvo standartov Publ., 2015. 12 p.
 9. Suratwala T., Gardlund Z., Davidson K., Uhlmann D. R. Silylated Coumarin Dyes in Sol-Gel Hosts. 2. Photostability and Sol-Gel Processing. *Chem. Mater.*, 1998, is. 10, pp.199–209.
 10. Sugiarto I. T. Analysis of dual peak emission from Rhodamine 6G organic dyes using photoluminescence. *Journal of Physics: Conference Series*, 2017, vol. 817, no. 1, pp. 012047.
 11. Khader M. A. Lasing characteristics of Rhodamine B and Rhodamine 6G as a sensitizer in sol-gel silica. *Optics & Laser Technology*, 2008, is. 40, pp. 445–452.

Поступила в редакцию 20.11.2019

© В. В. Васькевич, В. В. Сидский, А. В. Семченко, В. Е. Гайшун, Д. Л. Коваленко, А. А. Бойко, А. А. Алексеенко, 2019