ISSN 1024-588X. Вісник Львівського університету. Серія фізична. 2018. Випуск 55. С. 40-49
Visnyk of the Lviv University. Series Physics. 2018. Issue 55. P. 40-49

УДК 538.975; 535.343; 535.37 DOI: https://doi.org/10.30970/vph.55.2018.40
PACS 78.30.Jw; 78.67.Hc

ІЧ-спектральний аналіз органопластиків на основі політрифторхлоретилену

О. І. Буря, С. В. Калініченко, С. П. Сучиліна-Соколенко, А.-М. В. Томіна, А. І. Синельна

Дніпровський державний технічний університет, вул. Дніпробудівська 2, 51918, м. Кам'янське, Україна, an.mtomina@gmail.com

В статті наведені ІЧ-спектри органопластиків на основі політрифторхлоретилену армованого полісульфонамідним волокном марки Танлон Т700 залежно від ступеня наповнення. Визначено взаємодію між фторполімерною матрицею та органічним волокном, що проявляється як у перерозподілі $\pi-\bar{e}$ та Н-зв'язків, так і в утворенні міжкомпонентних іонних та ковалентних зв'язків ("зшивок") між кінцевими групами матриці та волокна, а також модифікованих груп матриці за рахунок заміщення Cl–атома на –OH– групу та її окиснення до оксогрупи. Найбільш сильна міжкомпонентна взаємодія простежується для композиту при вмісті наповнювача 20 мас.

Ключові слова: ІЧ-спектральний аналіз, органопластик, політрифторхлоретилен, волокно, Танлон Т700

1 Вступ

Розробка, дослідження та впровадження нових полімерних композиційних матеріалів на основі термопластичних в'яжучих є невід'ємною частиною науково-технічного прогресу, який охоплює всі розвинені країни. Заміна серійних деталей, виготовлених з різних кольорових металів (сталь, мідь, чавун та ін.) на композитні дала змогу покращити експлуатаційні характеристики трибосистем промислового обладнання, підвищити їх термін експлуатації та створила можливість роботи без мастильного середовища (відмова від якого сприяє покращенню екологічної безпеки) [1].

Фторполімер – один з розповсюджених термопластичних полімерів, що використовуються для створення композитів триботехнічного призначення, завдяки його унікальним властивостям (високій термостабільності, інертності до більшості агресивних хімічних середовищ, корозії та мастил, відмінними антифрикційними характеристиками (низький коефіцієнт тертя та природна змащувальна здатність), які зберігаються в широкому інтервалі температур), здатні витримати дані умови [2].

Табл. 1: Вихідні дані для планування експерименту

Показник	Значення
Густина, г/см3	2,1-2,16
Температура розм'якшення за Віка, К	403
Водостійкість (приріст у воді), %	0,00-0,01
Ступінь кристалічності при кімнатній температурі, %	40-70

Але, невисокі показники фізико-механічних властивостей та низька зносостійкість стримують його широке впровадження. Для покращення даних властивостей використовують різні модифікатори, в тому числі органічні волокна, введення яких послаблює міжмолекулярні зв'язки в полімерній матриці та сприяє формуванню оптимальної структури матеріалу [3].

Фізико-хімічні та механічні властивості виробів з полімерних композиційних матеріалів залежать від міжмолекулярної взаємодії між матрицею та наповнювачем. З огляду на це дослідження хімічної та фізичної взаємодії між компонентами за допомогою ІЧ-спектрального аналізу стало традиційним і увійшло в основні методи дослідження [4].

Тому метою роботи було дослідження хімічної та фізичної взаємодії фторполімерної матриці та органічного волокна.

2 Об'єкти та методи досліджень

Як полімерну матрицю використовували політрифторхлоретилен (ПТФХЕ, фторопласт Ф3) [-CF_2-CFCl-] (рис. 1, табл.1) – твердий порошкоподібний продукт білого кольору, що характеризується високою міцністю на стиснення, хімічною стійкістю (яка наближає його до політетрафторетилену) і пластичністю, легко піддається механічній обробці, що дає змогу надати виробу з нього точних розмірів. При цьому вироби на основі ПТФХЕ можуть експлуатуватися при температурах від 78 до 463 К, залежно від режиму формування виробів [5].

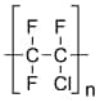


Рис. 1: Хімічна формула політрифторхлоретилену, де n – ступінь полімеризації

Як наповнювач обрали органічне полісульфонамідне волокно марки Танлон Т700 (виробництво Шанхай), основні властивості якого наведені в табл. 2, такої будови (рис. 2):

Приготування композицій на основі ПТФХЕ, що містять 5-20 мас.% дискретного волокна полісульфонамід марки Танлон Т700, здійснювалося методом сухого змішування в апараті з обертальним електромагнітним полем (0,12-0,15 Тл) за допомогою феромагнітних часток, вилучених згодом методом магнітної сепарації.

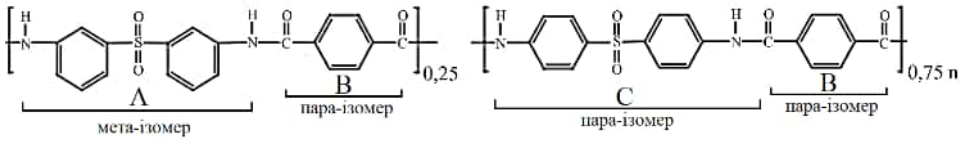


Рис. 2: Хімічна формула політрифторхлоретилену де: A – залишок 3,3'-діамінодифенілсульфону (3,3' ДАДФС); C – залишок 4,4'-діамінодифенілсульфону (4,4' ДАДФС); B – залишок 1,4-дифталевої (терефталевої) кислоти, 0,25 та 0,75 – мольні частки

Табл. 2: Основні характеристики волокна [7]

Показник	Значення
Довжина, мм	3
Густина, г/см^3	1,42
Міцність, МПа	650
Подовження, %	20-25
Модуль пружності, МПа	7450

Зразки для випробувань виготовляли у вигляді циліндрів діаметром 10 і висотою 10 мм. Готову суміш таблетували при кімнатній температурі і навантаженні 40 МПа. Отримані препреги завантажували до прес-форми, нагрітої до 423 K, після чого температуру в прес-формі підвищували до 510-515 K і витримували при цій температурі 10 хв., далі давали навантаження 40 МПа. Для фіксації форми виріб охолоджували під тиском до температури 490-495 K і виштовхували з прес-форми у воду для загартування [8].

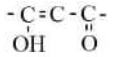
Для здійснення ІЧ-спектрального аналізу використовували Nicolet 380 (ІЧ-спектрометр фірми Thermo Electron Corporation, США). Використаний Фур'є-спектрометр це стаціонарний автоматизований настільний прилад, що складається з двопроменевого інтерферометра, джерела і приймача випромінювання, оптичної системи і блоку електроніки. Принцип дії приладу грунтується на тому, що при русі одного з дзеркал інтерферометра відбувається зміна різниці ходу між інтерференційними променями. Зареєстрований світловий потік на виході інтерферометра є Фур'є-образом зареєстрованого оптичного спектра.

У спектрометр встановлювали спресований порошок, який включає 1 мг досліджуваної речовини і 150 мг KBr у вигляді плівки.

3 Результати досліджень

Для розшифрування ІЧ-спектра та віднесення смуг коливань обирали 5 характеристичних смуг в ІЧ-спектрі волокна Танлон (рис. 3). Оскільки розглядали композит, то, враховували, що полімерна смуга (область 3400-3200 см$^{-1}$ – сильна (с.) й широка (шир.)) [10] може перекривати слабкі й вузькі піки. За нею можуть бути міжмолекулярні (3600-3500 см^1) та внутрішньомолекулярні (3600-3500 см$^{-1}$ – гостра вузька смуга середньої інтенсивності) водневі зв'язки, від коливання хелатів (3200-

2500 см$^{-1}$ – широка дифузна смуга, досить слабка) – характерних для енольних систем



та π-електронного супряження в олефінових та ароматичних циклах (3600-3500 см$^{-1}$). Крім того, можуть проявлятися слабкі коливання $\nu_{(O-H)}$ та H-зв'язки адсорбованої води (до 3710 см$^{-1}$) [8].

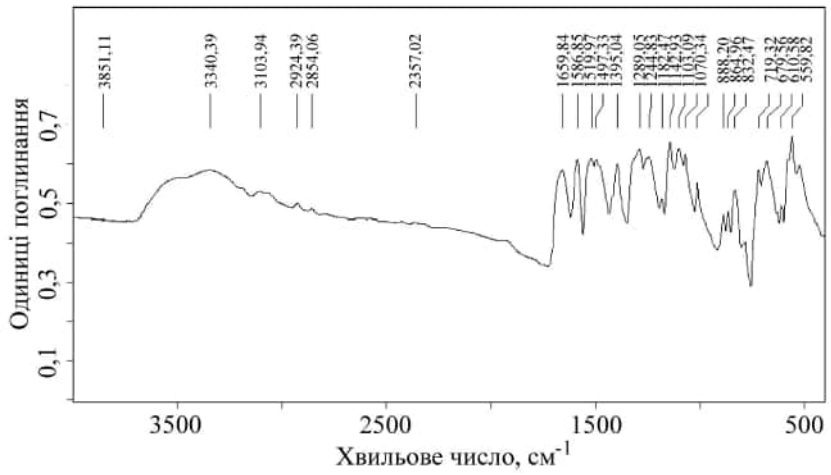


Рис. 3: ІЧ-спектр полісульфонамідного волокна Танлон Т700

Враховуючи, що полісульфонамідне волокно належить до поліаміду, ми розглядали так звані Амідні смуги:

- Амід I (с.) ($\nu_{(C=O)}$ =1650 см$^{-1}$ – асоційована або 1690 см$^{-1}$ – вільна форма);
- Амід II (с.) ($\delta_{(N=H)}$ =1640 см$^{-1}$ – асоційована або 1600 см$^{-1}$ – вільна форма);
- Амід III (сер., сл.) ($\nu_{(C-N)}$ =1420 см$^{-1}$ – асоційована форма та ($\nu_{(C=N)}$ =1300-1250 см$^{-1}$),

де ν – валентні коливання, δ – деформаційні коливання (с. – сильна, сер. – середня, сл. – слабка, д. – дуже, і – інтенсивність).

Оскільки волокно містить сульфон, то необхідно розглянути характеристичні коливання сульфоногрупи – SO_2 – які мають як асиметричні (as) так і симетричні (s) валентні коливання: ν_{as} =1320-1300 см$^{-1}$ та ν_{as} =1360-1335 см$^{-1}$ [10], ν_s =1160-1140 см$^{-1}$ та ν_s =1170-1160 см$^{-1}$ [9]. Такі розбіжності в наукових джерелах виникли внаслідок того, що в нашому зразку волокна є такі сульфоногрупи як в метазаміщенні амінної групи, а також і в паразаміщенні до неї в бензольному кільці. Амідна (–NHCO –) та особливо аміно- (NH_2) чи карбоксильна (–COOH–) групи в пара – (1,4) положенні здатні до n,π – супряження з π – електронною системою ароматичного кільця і впливають на сульфогрупи. Також необхідно зазначити, що наявність кінцевих NH_2- та карбоксильних – COOH – груп, дуже важлива для міжполімерної вза'ємодії волокна та матриці.

Враховуючи зазначене, необхідно визначитися із заміщенням їх в бензольному кільці та їх взаємодією з $\pi - \bar{e}$ – системою супряження.

Так, необхідно розглядати наявність цих важливих смуг як в ІЧ-спектрі поглинання волокна Танлон Т700 (рис. 1, табл. 3), так і їх локацію в ІЧ-спектрах ОП на основі ПТФХЕ, що містять 5-20 мас.% волокна (рис. 4, табл. 3).

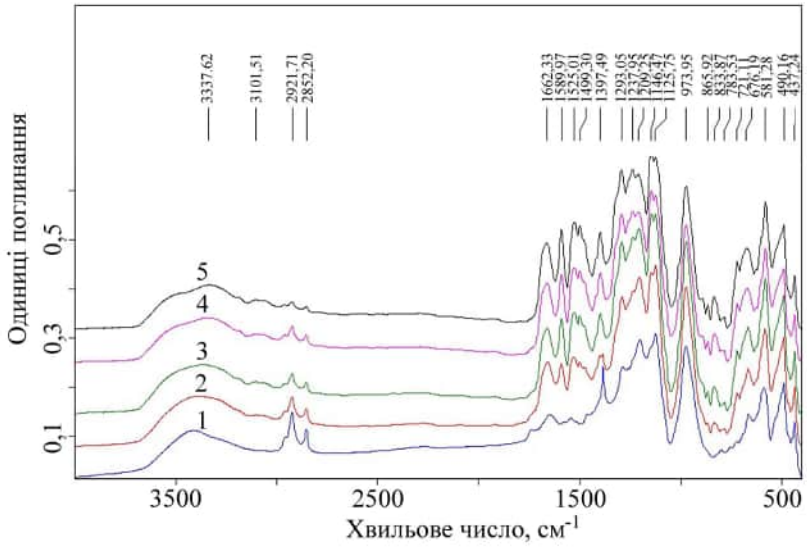


Рис. 4: ІЧ-спектри ПТФХЕ (1) та органопластиків на його основі, що містять: 5(2); 10(3); 15(4); 20(5) мас.% волокна

Узагальнюючи віднесення коливань в ІЧ-спектрі волокна (табл. 3) та коливань в ІЧ-спектрах ОП на основі ПТФХЕ з вмістом 5-20 мас.% наповнювача (рис. 4), констатуємо, що між матрицею та волокном є взаємодія на рівні як Н-зв'язків та π – електронної взаємодії, так й іонних та ковалентних зв'язків. Найбільш виражена ця взаємодія спостерігається для ОП армованого 20 мас.% волокна. Взаємодія визначена поки що з боку волокна. Ковалентні зв'язки виникають на рівні – C = N – енімінних зв'язків та кінцевих груп. В зміні $\pi - \bar{e}$-супряження беруть участь пара-зміщення, такі як NH – CO і SO_2 – зв'язки. В утворенні іонних зв'язків беруть участь кінцеві R– $NH_3^{\oplus}$ та –COO групи.

ІЧ-спектр полімерної матриці (рис. 4, кр. 1) та віднесення коливань в ІЧ-спектрі ПТФХЕ наведені у табл. 4.

Порівнюючи ІЧ-спектри вихідного полімера та композитів на його основі, зазначимо, що найбільші відхилення спектрів спостерігаються в областях:

- ν_{max} =3414,6 $см^{-1}$ полімерна область водневих зв'язків, $\pi - \bar{e}$ - супряження олефінів.

- дублету 2921,3 та 2851,6, $см^{-1}$ що відповідає єнольним сполукам карбонових кислот – Н зв'язок за рахунок ОН-груп;

Табл. 3: Ідентифікація смуг коливань в ІЧ-спектрах поглинання волокна (рис. 3) та органопластиків на основі ПТФХЕ з вмістом волокна 5-20 мас.% (рис. 4)

Вміст волокна, мас.%		Полімерна область+π, π-супряження+ Н-зв'язки				Амідна область			Сульфонові групи	
		Полімери	$\pi-\pi$ супряження	Н-зв'язки		Амід I	Амід II	Амід III	$\nu_{as(SO2)}$	$\nu_{s(SO2)}$
		область $+\nu_{max}$	область $+\nu_{max}$	міжмолекулярні	внутрішні	$\nu_{(C=O)}$, (с.)	$\delta_{(N-H)}$, (с.)	$\nu_{(C-H)}$ (сер.) $\nu_{(C=H)}$ (сл.)	Мета- (1,3 –)	
									1395 (с., вуз.)	182,5 (с., вуз.)
100 (рис. 3)		3700-3200 ν_{max} =3340,4 (с., шир.)	3600-3500 (сер. дифузійна) ν_{max} =3500	3600-3500 ν_{max} =3500 (с., шир.)	3600-3500 +	1659,8 (с., шир.)	1586,9 (с., вузьк.)	дублет 1497,3 (с., шир.) 1520 (с., шир.) $\nu_{(C=H)}$=1245 (с., шир.)	пара- (1,4 –)	
									1289,1 (с., шир.)	1244,8 (с., шир.)
20 (рис. 4)		3710-3200 ν_{max} =3337,6 (с., шир.)	ν_{max} =3520 (с., шир.)	+ ν_{max} =3520 (с., шир.)	+	1662,3 (с., шир.)	1590,0 (с., вузьк.)	1525,0 (с., вузьк.) 1499,3 (с., вузьк.) 1238,0 (с.)	1397,5 (с., вузьк.) 1293,1 (д.с., вузьк.)	1238,0 (д.с., вузьк.) з плечем 1209,3 (с.)
15 (рис. 4)		+	+	+	+	+	+	+	+	+
10 (рис. 4)		+	+	+	+	+	+	+	+	+
5 (рис. 4)		+	+	+	+	+	+	+	+	+

Вміст волокна, мас.%	Інші коливання		Кінцеві групи				Заміщення	
	хелати еноли	$\nu_{(H2O)}$ та $\nu_{(HSO4^-)}$	–N–H (аміно*)		(карбоксильні**)		1,3-заміщення	1,4-заміщення
	$NH_2...H$	асоційована чи неасоційована	в ближній області	в дальній області	$\nu_{(OH)}$, (сер.)	$\nu_{(C=O)}$, = 1720 (д., с.)	мета-	пара-
100 (рис. 3)	3200-2500 ν_{max} =3103,9 (сер.) з плечем 3090	3700 (сер.) асоційована $\nu_{(HSO4^-)}$=1103 і 1070	3500-2500 $\nu_{(N-H)}$ (с.) + (с., шир.)	900-450 $\delta_{(N-H)}$, (сер.) пара- 888,2 (сер., вузьк.) мета-$\delta_{(N-H)}$ 679,6 (с., вузьк.)	3350 (с., шир.) є – COOH – карбоксильні 559,8 та 524,8	1659,8 (д., с.) 1720 – відсутня	783,6 (с., вузьк.) 679,6 (с., вузьк.)	888,2 (сер., вузьк.)
20 (рис. 4)	+ ν_{max} =3100 (сер., шир.)	3690 (сер.) асоційована $\nu_{(HSO4^-)}$ – відсутня	+ с., шир.	900-450 π – 866 (сл., вузьк.) μ – 676, 2 (сер., шир.)	+ ν_{max} =3337,6 (с., шир.) 581,3 (сер., шир.)	1662,3 (с., шир.) 1720 – відсутня	783,5 (сл., вузьк.) 676,2 (ср., шир.)	865,9 (сл., вузьк.)
15 (рис. 4)	+	+	+	+	+	+	+	+
10 (рис. 4)	+	+	+	+	+	+	+	+
5 (рис. 4)	+	+	+	+	+	+	+	+

- $\nu_{(CF2)}$ =1384,5 см$^{-1}$;
- $\nu_{(C-F)}$ =1125 см$^{-1}$;
- $\nu_{(=CFCl)}$ =490,8 см$^{-1}$;
- $\nu_{(\text{перфторкетони})}$ =587,3 см$^{-1}$;
- $\nu_{(=C-F)}$ =1125,8 см$^{-1}$;

Це може свідчити про те, що не тільки активні групи Танлону Т700 впливають на матрицю, але й матриця також взаємодіє з волокном за рахунок кінцевих подвійних зв'язків, утворення нових Н-зв'язків, перерозподілу $\pi - \bar{e}$ між двома компонентами, а також за рахунок утворення ковалентних зв'язків між модифікованими в процесі проектування (енольними, перфторкетонними, оксо-, карбоксильними) групами. Найсильніша міжкомпонентна взаємодія проявляється для ОП, що містить 20 мас.% наповнювача.

Табл. 4: Віднесення смуг коливань в ІЧ-спектрі поглинання пресованої матриці ПТФХЕ

Смуги: валентні (ν) та деформаційні (δ) коливання, см$^{-1}$							
C – F	C – Cl	F – C – F	= C – F		Полімер	$\pi - \bar{e}$ хмара	Інші зв'язки
1100-1000 (с.) 1300-1000 (с.)	750-695 (сер.) 850-800 (сер.)	1350-1200 (д., с.) 1200-1160 ν_s(д., с.) 530-510 450-340	1250-1100 (д., с.)	520-420 390-330	3400-3200 (с., шир.) перекривається	3600-3500 + олефіни	1651,8 дублет: 2921,3 та 2851,6
1288 (сер., вузьк.) 1203,1 (с., вузьк.) 1125,8 (с., вузьк.) 973,5 (с., вузьк.)	665,7 (с., вузьк.)	1384,5 (сер., вузьк.) 1203,1 (с., вузьк.) 1203,1 (с., вузьк.)	дублет: 1125,8 (с., вузьк.) та 1203,1 (с., вузьк.)	490,8 (сер., вузьк.) 4370 (сл., шир.) 587,6 (сер., вузьк.)	3600-3100 (сл., шир.) ν_{max} =3414,6 (сл., шир.)	3600-3100 (сл., шир.) ν_{max} =3414,6 (сл., шир.)	дублет: 2921,3 (сл., вузьк.) та 2851,6 (д. сл., вузьк.) 583

4 Висновки

В композиційних матеріалах на основі фторопласту Ф-3 та полісульфонамідного волокна Танлон Т700 існує взаємодія, що проявляється як у перерозподілі Н-зв'язків та $\pi - \bar{e}$, так і в утворенні міжкомпонентних іонних та ковалентних зв'язків ("зшивок") між кінцевими групами як матриці, так і волокна, а також модифікованих

груп матриці за рахунок заміщення Cl – атому на – OH – групу та її окиснення до оксогрупи. Найбільш сильна міжкомпонентна взаємодія між в'яжучим та волокном спостерігається для композиту при вмісті наповнювача 20 мас.%.

Список використаної літератури

1. Габова М. Применение композиционных материалов при добыче нефти и газа / М. Габова // Вестник университета. – 2012. – Вып. 10. – С. 88–92.
2. XII Всероссийская научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» : тезисы докладов : 11-13 мая 2011 г., Томск / Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ), Институт природных ресурсов (ИПР). – Томск : ТПУ, 2011. – Т. 2. – С. 132–134.
3. Захарычев С. Самосмазывающиеся подшипники скольжения на основе эпоксидофторопластов / С. Захарычев, В. Иванов // Вестник ТОГУ. – 2016. – Т. 43, № 4. – С. 87–94.
4. Беляева Е. Композиционный материал на основе волокнистых наполнителей из сверхвысокомолекулярного полиэтилена / Е. Беляева, А. Косолапов, В. Осипчик, Т. Шацкая, О. Кладовщикова // Успехи в химии и химической технологии. – 2014. – Т. 28, № 3. – С. 8–10.
5. Zakharov З. Fluoropolymer films producing by extrusion metho / P. Zakharov, V. Mitichuk, P. Mitin, B. Maximov // Journal "Fluorine Notes". – 2012. – Vol. 6. – P. 3–4.
6. Матренин С. В. Композиционные материалы и покрытия на полимерной основе / С. В. Матренин, Б. Б. Овечкин. – Томск : Томский политехнмческий университет, 2008. – 197 с.
7. Fiber materials [Электронный ресурс]. – Режим доступа : http://en.tanlon.com.cn/Products/fms/.
8. VIII Міжнародна науково-практична конференція «Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем (КЗЯТПС – 2018)» : тези доповідей : 10-12 травня 2018 р., Чернігів / Чернігівський національний технологічний університет. – Чернігів : ЧНТУ, 2018. – Т. 1. – 244 с.
9. Гордон А. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография / А. Гордон, Р. Форд. – М.: Мир, 1976. – 541 с.
10. Буря А. Исследование свойств органопластиков состава: фенолоформальдегидное связующее – полисульфонамидное волокно / А. Буря, М. Ли, С. Ван, С. Сучилина-Соколенко, Н. Арламова // Композитные материалы : междунар. науч.-техн. сб. / Украинская технолог. акад., Днепродзерж. гос. техн. ун-т; ред. А. И. Буря. – Д.: Федорченко О. О., 2016. – Т. 10, № 1. – 2016. – С. 75–84.

References

1. M. Habova, Univercity vestnyk. **10**, 88 (2012).
2. D. Pakhomov, in: XII All-Russian scientific and practical conference of students and young scientists "Chemistry and chemical technology in the XXI century edited by the National Research Tomsk Polytechnic University (National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 2011), pp. 132–134.
3. S. Zakharychev, V. Ivanov, Vestnyk of Pacific National University. **43** (4), 87 (2016).
4. E. Beliaeva, A. Kosolapov, V. Osipchik, T. SHatskaia, O. Kladovshchikova, Journal Adnvances in Chemistry and Chemical Technology. **28** (3), 8 (2014).
5. P. Zakharov, V. Mitichuk, P. Mitin, B. Maximov, Journal "Fluorine Notes. **6**, 3 (2012).
6. S. V. Matrenin and B. B. Ovechkin, Composite materials and coatings based on polymer, (Томский политехнмческий университет, Томск, 2008), 197 p.
7. Fiber materials, http://en.tanlon.com.cn/Products/fms/.
8. O. Buria, S. Kalinichenko and I. Nachovnyi, in: VIII International Scientific and Practical Conference "Complex Quality Assurance of Technological Processes and Systems (CCNPS - 2018) edited by Chernihiv National University of Technology (Chernihiv National University of Technology, Chernihiv, 2018), pp. 189–190.
9. A. Gordon and R. Ford, Companion of chemist. Physico-chemical properties, methods, bibliography, (Myr, Moscow, 1976), 541 p.
10. Buria A. Investigation of the properties of organoplastics composition: phenol-formaldehyde binder - polysulfonamide fiber / A. Buria, M. Li, S. Van, S. Suchilina-Sokolenko, N. Arlamova // Composite materials: international. scientific and technical comm. / Ukrainian technologist. Acad., Dniprovsk State Technical University; ed. A. Buria. – D.: Fedorchenko O. O., 2016 .– T. 10, No. 1. – 2016. – P. 75–84.

IR-spectral analysis organicplastics based on polychlorotrifluoroethylene

O. I. Burya , S. V. Kalinichenko, S. P. Suchilina-Socolenko, A.-M. V. Tomina, A. I. Synelna

Dniprovsk State Technical University,
Dneprostroevskaya street, 2, 51918, Kamyanske, Ukraine,
an.mtomina@gmail.com

Physico-chemical and mechanical properties of polymer composite materials depend on intermolecular interaction between matrix and filler. In this regard, IR-spectra of polymer composite materials based on polychlorotrifluoroethylene reinforced with Talon T700 polysulfonamide organic fiber are given in the article. It is determined that there is an interaction between polymericfluorine matrix and organic fibers. Compering IR-spectra of initial polymer and composites on its base, it can be indicated that the greatest deviations of the spectra are observed in such areas as: ν_{max} =3414,6 cm^{-1} is polymer area of carbon bonds, $\pi - \bar{e}$ is the conjugation of olefin; doublet 2921,3 and 2851,6 cm^{-1} that corresponds to enol composites of carboxylic acids, H is the bond due to OH-groups; $\nu_{(CF2)}$ =1384,5 cm^{-1}; $\nu_{(C-F)}$ =1125 cm^{-1}; $\nu_{(=CFCl)}$ =490,8 cm^{-1}; $\nu_{(perfluoroketones)}$ =587,3 cm^{-1}; $\nu_{(=C-F)}$ =1125,8 cm^{-1}. This may indicate that not only active groups of Tanlon T700 have an impact on the matrix, but also the matrix itself interacts with the fiber due to ultimate double bonds, the emergence of new H-bonds of redistribution of $\pi - \bar{e}$ between two components, and also due to the emergence of covalent bonds between the groups modified in the design processes (enol, perfloroketone oxo- and carboxyl). The strongest inter-component interaction manifests itself for organoplastic containing 20 mass.% of the filler.

Key words: IR-spectral analysis, organoplastic, polychlorotrifluoroethylene, fiber, Tanlon T700

Статтю отримано: 14.06.2019
Прийнято до друку: 09.07.2019