
Научная статья

УДК 541(64+14+183)

НЕОБЫЧНЫЕ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИАКРИЛАТОВ

Алексей Юрьевич Бобровский*, Наталья Ивановна Бойко, Валерий Петрович Шибаев

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*

ИНФОРМАЦИЯ

История статьи:

Поступила 27.06.2022

Одобрена 25.07.2022

Принята 29.07.2022

Ключевые слова:

ЖК-полимеры,
электрооптика,
реентрантная мезофаза,
поляризационно-оптическая
микроскопия,
текстурный переход

АННОТАЦИЯ

Изучение электрооптических свойств ЖК-систем является актуальным направлением материаловедения ввиду огромного потенциала их использования. В работе были изучены электрооптические свойства гребнеобразных ЖК-полиакрилатов с фенилбензоатными мезогенными группами, содержащих метильную или бутильную концевые фрагменты. Полимер с бутильной группой характеризуется сложным реентрантным полиморфизмом. Для обоих полимеров обнаружен необычный текстурный переход при охлаждении в электрическом поле. Этот переход наблюдается вне зависимости от длины концевой группы, т.е. целиком определяется строением мезогенного фрагмента.

DOI:

10.18083/LCAppl.2022.3.71

Для цитирования:

Бобровский А. Ю., Бойко Н. И., Шибаев В. П. С. Необычные электрооптические свойства гребнеобразных жидкокристаллических полиакрилатов // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2022. Т. 22, № 3. С. 71–80.

*Адрес для переписки: bbrvsky@yahoo.com

© Бобровский А. Ю., Бойко Н. И., Шибаев В. П., 2022

Research Article

**UNUSUAL ELECTRO-OPTICAL PROPERTIES
OF COMB-SHAPED LIQUID CRYSTALLINE POLYACRYLATES**

Aleksey Yu. Bobrovsky, Natalya I. Boiko, Valery P. Shibaev

Chemistry Faculty of Moscow State University, Moscow, Russia

ARTICLE INFO:

A B S T R A C T

Article history:

Received 27 June 2022

Approved 25 July 2022

Accepted 29 July 2022

Key words:

LC polymers,
electro-optics,
reentrant mesophase,
polarization-optical
microscopy,
textural transition

The study of the electro-optical properties of liquid crystalline (LC) systems is an important topic in materials science due to the huge potential for their use. We investigated the electrooptical properties of comb-shaped LC polyacrylates with phenylbenzoate mesogenic fragments containing methyl or butyl terminal groups. The butyl-containing polymer is characterized by a complex reentrant polymorphism. Upon cooling in an electric field, both polymers samples display an unusual textural transition. Since this transition is observed regardless of the terminal group length, it was concluded that it is entirely determined by the structure of the mesogenic fragment.

DOI:

10.18083/LCAppl.2022.3.71

For citation:

Bobrovsky A. Yu., Boiko N. I., Shibaev V. P. Unusual electrooptic properties of comb-shaped liquid crystalline polyacrylates. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2022, **22** (3), 71–80 (in Russ.).

*Corresponding author: bbrvsky@yahoo.com

© Bobrovsky A. Yu., Boiko N. I., Shibaev V. P., 2022

Введение

В настоящее время все большее внимание исследователей уделяется созданию так называемых «умных» полимеров и композитов, в которых сочетание молекулярной самоорганизации с чувствительностью к внешним воздействиям позволяет получать широкий спектр материалов для различных применений. Жидкокристаллические (ЖК) полимеры безусловно являются одними из самых перспективных систем для этой цели, так как сочетают все уникальные оптические свойства жидких кристаллов со способностью сохранять ЖК-структуру в «замороженном» стеклообразном состоянии и формировать пленки, волокна и покрытия.

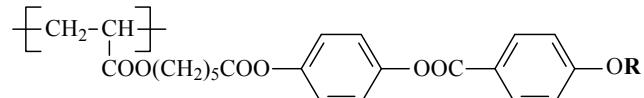
В детальном обзоре [1] на основании имеющихся к концу 90-х годов прошлого века результатов по изучению свойств ЖК-полимеров были рассмотрены практические аспекты их применения в виде тонкопленочных поляризаторов, селективных отражателей для видимого и ИК-областей спектра, а также в качестве фотоактивных сред для записи и хранения оптической информации.

Низкомолекулярные жидкие кристаллы нематического типа получили широкое применение в системах отображения информации, таких как ЖК-дисплеи, благодаря способности к ориентации ЖК-молекул в слабом электрическом поле, так называемый эффект Фредерикса [2, 3]. Тем не менее, процессы ориентации мезогенных групп ЖК-полимеров в электрическом поле изучены недостаточно, о чем свидетельствует ограниченное количество публикаций по данной тематике [4–9]. По-видимому, это связано с тем, что скорости ориентации в полимерных ЖК-системах на порядки ниже, чем в «классических» низкомолекулярных, и поэтому исследователи не видят серьезных перспектив использования ЖК-полимеров в этой области. Однако, возможность ориентации мезогенных групп и, как следствие, манипулирование оптическими свойствами пленок ЖК-полимеров, вне зависимости от скорости отклика, в сочетании со способностью фиксации структур в стеклообразном состоянии, открывает новые перспективы их применения в качестве «пассивных» оптических элементов [10].

Например, в работе [11] нами был предложен подход к созданию дифракционных

решеток на основе полимера РАА (рис. 1), допированного хирально-фотохромным соединением. Приложение переменного электрического поля к ячейкам, наполненным такой смесью, позволило сформировать поляризационно-чувствительные дифракционные решетки, обладающие высокой дифракционной эффективностью (более 60 %). Более того, УФ-облучение ячеек приводит к E-Z-фотоизомеризации хирально-фотохромного допанта, что сопровождается изменением шага спирали. В свою очередь, это позволяет точно настраивать период электроиндуцированных дифракционных решеток и их структурный тип. Формирование дифракционных решеток и изменение шага спирали возможно при температурах выше температуры стеклования. Кроме того, полученные решетки абсолютно устойчивы при комнатной температуре (в стеклообразном состоянии) в течение длительного времени (годы).

Успешная демонстрация потенциального применения смесей на основе этого полимера в дифракционной оптике послужила поводом для детального исследования электрооптического отклика «чистого» недопированного образца РАА (рис. 1), образующего нематическую fazу [12]. В ходе изучения этого полимера в электрическом поле был обнаружен необычный текстурный переход, температура которого сильно зависела от частоты прикладываемого поля и изменялась от около 60 °C при 50 Гц до 100 °C при 10 кГц. При высоких температурах приложенное поле вызывает ориентацию мезогенных групп вдоль поля, а при температурах ниже перехода направление ориентации, по-видимому, близко к перпендикулярному. Было высказано предположение, что данный эффект скорее всего связан с изменением знака анизотропии диэлектрической константы при изменении температуры.



РАА (R = CH₃), РABB (R = C₄H₉)

Рис. 1. Структурные формулы изученных ЖК поликарилатов

Fig. 1. Structural formulas of the studied LC polyacrylates

Цель данной работы - изучение влияния структуры боковых групп полиакрилатов с идентичным строением мезогенного фенилбензоатного фрагмента, а именно длины концевого алифатического фрагмента, на особенности электрооптического отклика. Для этого были изучены свойства полимера с бутильным концевым фрагментом **PABB** (рис. 1) и проведен сравнительный анализ его свойств с таковыми для ранее изученного **РАА**. С целью изучения влияния молекулярной массы на электрооптические свойства были подобраны образцы, обладающие разной степенью полимеризации. Образцы **РАА-1**

и **PABB-1** имеют высокую молекулярную массу, а **РАА-2** и **PABB-2** являются олигомерами (табл. 1) с практически одинаковой степенью полимеризации. В табл. 1 приведены молекулярно-массовые характеристики образцов и их фазовое поведение. Из приведенных данных видно, что удлинение концевой группы приводит к появлению низкотемпературной смектической фазы SmC, а у полимера **PABB-1** с высокой молекулярной массой возникает высокотемпературная SmA фаза и наблюдается реентрантный полиморфизм – появляется область с низкотемпературной нематической фазой N_{re}.

Таблица 1. Степень полимеризации, полидисперсность и температуры фазовых переходов образцов ЖК-полиакрилатов

Table 1. Polymerization degree, polydispersity and phase transition temperatures of LC polyacrylates

Образец	Фазовые переходы, °С	Степень полимеризации (СП)	Полидисперсность (\bar{M}_w/\bar{M}_n)
РАА-1	g 31 N 130 Iso	86	1,20
РАА-2	g 18 N 98 Iso	22	1,12
PABB-1	g 30 SmC ~ 62 N _{re} 111 SmA ~ 134 N 149 Iso	58	1,98
PABB-2	SmC ~ 42 N 99–100 Iso	23	1,10

Иными словами, незначительное удлинение концевой алкильной группы приводит к значительным изменениям фазового поведения ЖК-полиакрилата с таким же мезогенным фрагментом. Детальное исследование структуры мезофаз и причины возникновения реентрантного мезоморфизма приводятся в работе [13].

Одна из задач данного исследования связана с установлением влияния фазового поведения на электрооптический отклик полиакрилатов.

Эксперимент

Полимеры были синтезированы методом радикальной полимеризации соответствующих акриловых мономеров в растворе толуола при 60 °С, в качестве инициатора полимеризации использовали 2,2'-азоизобутиронитрил. Полученные таким образом полимеры с широким молекулярно-массовым распределением ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2,9$) были фракционированы методом дробного осаждения метанолом из их 1 % вес. раствора в 1,2-дихлорэтане [14], что позволило получить фракции с низкой полидисперсностью (табл. 1).

Фазовые переходы полимеров изучали при помощи дифференциальной сканирующей калориметрии (*Mettler TA-4000*) со скоростью охлаждения и нагрева 10 °С/мин; навески образцов составляли 5–10 мг. Идентификацию мезофаз проводили с помощью поляризационного микроскопа ЛОМО Р-112, а контроль температуры осуществляли при помощи термоячейки *Mettler TA-400*.

Для изучения электрооптического поведения образцов полимеров были использованы стеклянные ячейки с ITO токопроводящим покрытием и специальной обработкой, обеспечивающей гомеотропную ориентацию мезогенных групп. Зазор между стеклами, измеренный спектральным методом, составлял 5,4 мкм. Ячейки заполняли при температуре изотропного расплава 150 °С с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры со скоростью 1 °С/мин. Электрооптические свойства ячеек изучали при помощи генератора электрических импульсов ADG-1010 с широкополосным усилителем 9200

(*Tabor Electronics Ltd.*). Спектральные измерения и интенсивность светопропускания определяли спектрометрами *Unicam UV-500* и *TIDAS (J&M)* с использованием скрещенных поляризаторов (призмы Глана-Тейлора).

Результаты и их обсуждение

Высокомолекулярный образец **PABB-1** в использованных гомеотропно-ориентирующих ячейках в области существования «обычной» и реентрантной нематических фаз проявляет шлирен текстуру, тогда как SmA мезофаза имеет конфокальную текстуру (рис. 2). Низкомолекулярный образец **PABB-2** образует хорошую гомеотропную ориентацию. Такое значительное влияние молекулярной массы на степень ориентации мезогенных групп полимера **PABB** связано, вероятно, со значительной дефектностью структуры мезофаз обусловленной наличием протяженной основной полимерной цепи в случае высокомолекулярных образцов ($\text{СП} = 58$).

Приложение электрического поля к ячейкам, заполненным нефракционированным образцом **PABB** при температуре, соответствующей высокотемпературной нематической фазе, приводит к сильному падению светопропускания ячейки, помещенной между скрещенными поляризаторами (рис. 3), что связано с частичной гомеотропной ориентацией мезогенных групп вдоль направления напряженности электрического поля. Необходимо отметить, что приложение даже больших напряжений не приводит к полной гомеотропной ориентации этого образца.

Для низкомолекулярной фракции полимера картина электроиндуцированных переходов иная. Гомеотропная ориентация мезогенных групп при высоких температурах не меняется при приложении поля. Однако для обоих образцов в электрическом поле частотой 1 кГц при охлаждении до ок. 80 °C (**PABB-1**) или 60 °C (**PABB-2**) наблюдается резкое увеличение светопропускания и формирование так называемой «нетипичной» ЖК-текстуры (рис. 4). При этом

дальнейшее охлаждение приводит к появлению ярких цветов двулучепреломления (рис. 4), что не наблюдается без электрического поля.

Рисунок 5 демонстрирует крайне сложный характер изменения светопропускания ячеек в ходе охлаждения как при приложении поля различной напряженности, так и в его отсутствии. В ходе охлаждения высокомолекулярного образца **PABB-1** без электрического поля (рис. 5, а, черная кривая) наблюдается падение светопропускания с выходом на плато в высокотемпературной SmA фазе, а затем его рост при переходе в низкотемпературную реентрантную нематическую фазу и стабилизация в SmC фазе. В приложенном поле характер изменений пропускания практически противоположный (рис. 5, а): светопропускание минимально в областях высокотемпературной и реентрантной нематических фаз и относительно большое – в смектических фазах (SmA и SmC). Это указывает на тенденцию к гомеотропной ориентации мезогенных групп в электрическом поле в нематической фазе и отсутствие таковой в смектических, т.е. наличие слоевого упорядочения полностью затрудняет ориентацию мезогенных групп в электрическом поле.

Наиболее интересной особенностью является наличие резкого пика при температуре около 80 °C для **PABB-1** (рис. 5, а) и 60 °C для **PABB-2** (рис. 5, б), положение которого слабо зависит от величины приложенного поля (рис. 5), но сильно меняется при изменении его частоты (рис. 6). Важно отметить, что положение этого пика никак не коррелирует с каким-либо фазовым переходом, и очевидно, является аналогом текстурного перехода обнаруженного нами ранее для полимера **PAA** [12]. Однако, в отличие от **PAA**, при низких частотах (50 и 100 Гц) для обоих образцов **PABB** этот пик не наблюдается (рис. 6), т.к. температура этого перехода смещена в область существования упорядоченной SmC фазы, в которой электроиндуцированная переориентация мезогенов затруднена.

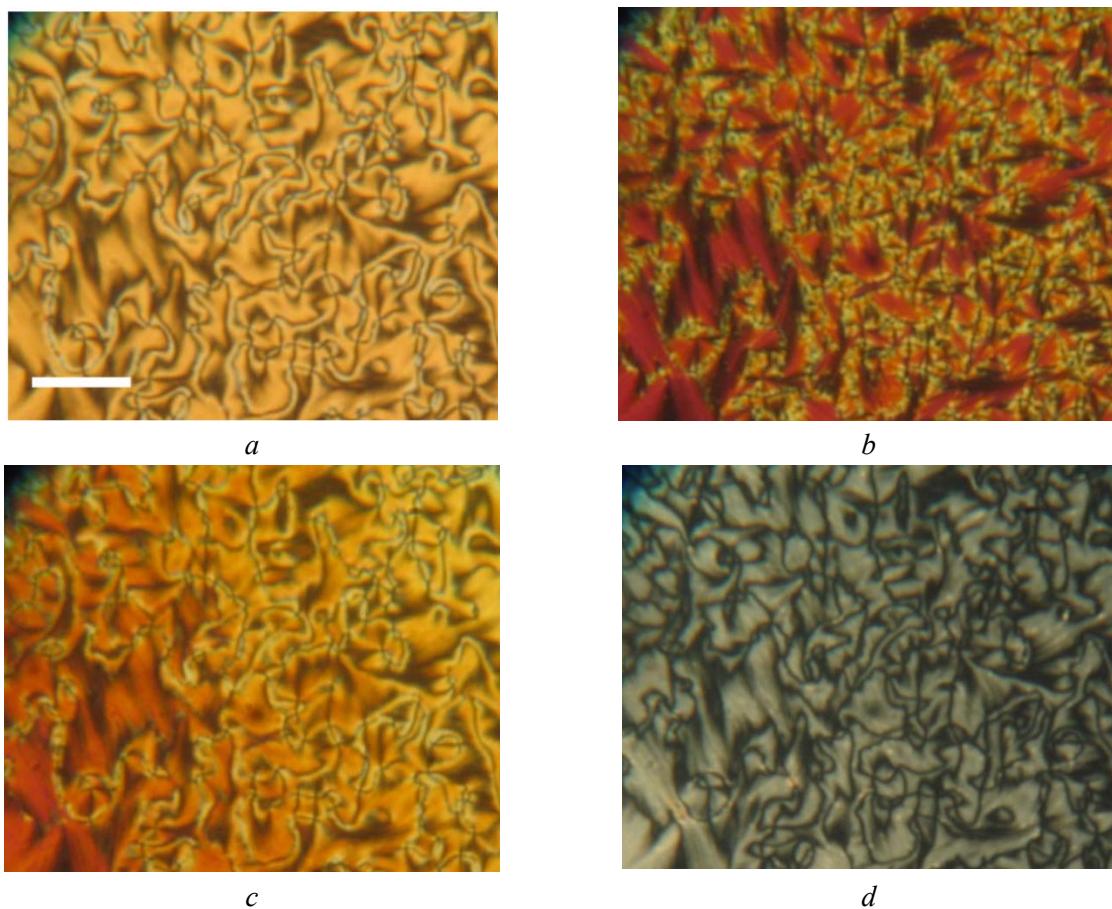


Рис. 2. Текстуры мезофаз полимера **PABB-1**: а) N фаза, $T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, б) SmA фаза, $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, в) N_{re} фаза, $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, г) N_{re} фаза, $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ячейка толщиной 5,4 мкм. Шкала 100 мкм

Fig. 2. Mesophase textures of **PABB-1** polymer: а) N phase, $T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, б) SmA phase, $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, в) N_{re} phase, $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, г) N_{re} phase, $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cell thickness is 5.4 μm . Scale 100 μm

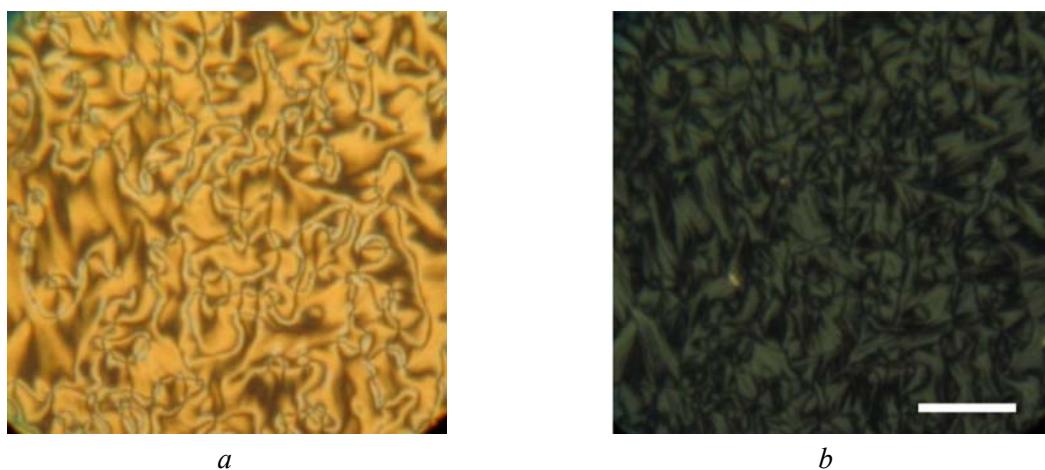


Рис. 3. Текстуры мезофаз полимера **PABB-1** при $140\text{ }^{\circ}\text{C}$: а) без поля (0 В), б) в поле (21,2 В, 1 кГц). Шкала 100 мкм

Fig. 3. Mesophase textures of **PABB-1** polymer at $140\text{ }^{\circ}\text{C}$: а) without a field (0 V), б) in a field (21.2 V, 1 kHz). Scale 100 μm

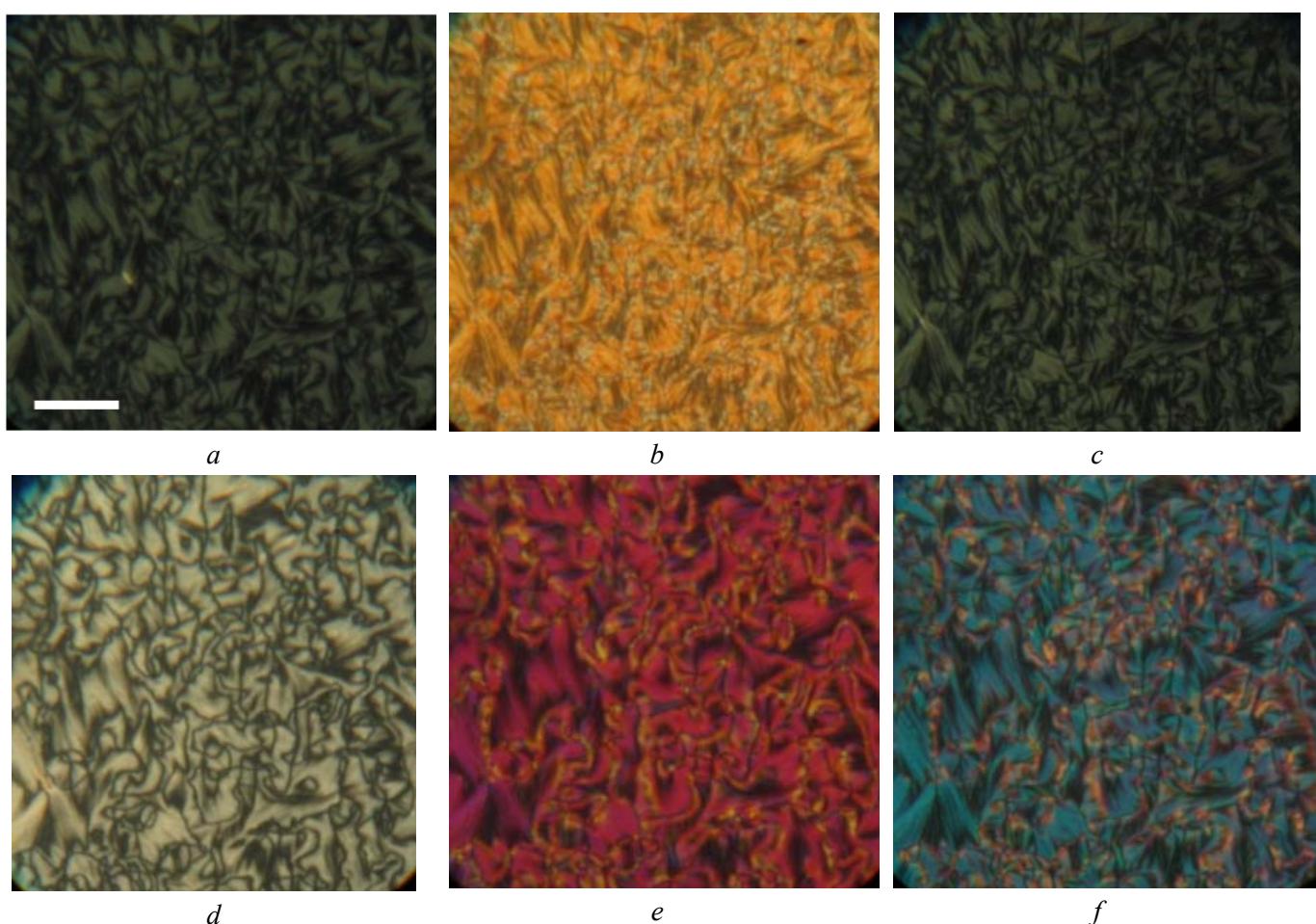


Рис. 4. Текстуры мезофаз полимера **PABB-1** при разных температурах в приложенном поле 21,2 В, 1 кГц: а) 140 °С, б) 120 °С, в) 100 °С, г) 78 °С, д) 70 °С, е) 60 °С. Шкала 100 мкм

Fig. 4. Mesophase textures of the **PABB-1** sample at different temperatures in an applied field of 21.2 V, 1 kHz: а) 140 °C, б) 120 °C, в) 100 °C, г) 78 °C, д) 70 °C, е) 60 °C. Scale 100 μm

Отсутствие реентрантного мезоморфизма в образце **PABB-2** значительно упрощает картину изменения светопропускания в приложенном поле: наблюдается лишь резкий пик при температуре около 60 °С (рис. 5, б), аналогичный пик при 80 °С для нефракционированного образца. Его положение также зависит от частоты (рис. 6, б).

Таким образом, для смектогенного полимера **PABB** наблюдается сложная температурная

зависимость светопропускания в скрещенных поляризаторах, как в поле, так и без него. Оно определяется, прежде всего, полиморфизмом, т.е. формированием двух нематических и двух смектических фаз. Однако и для этого полимера характерен скачок светопропускания при охлаждении в электрическом поле, как это наблюдалось для нематического аналога с метильной концевой группой **РАА** [12].

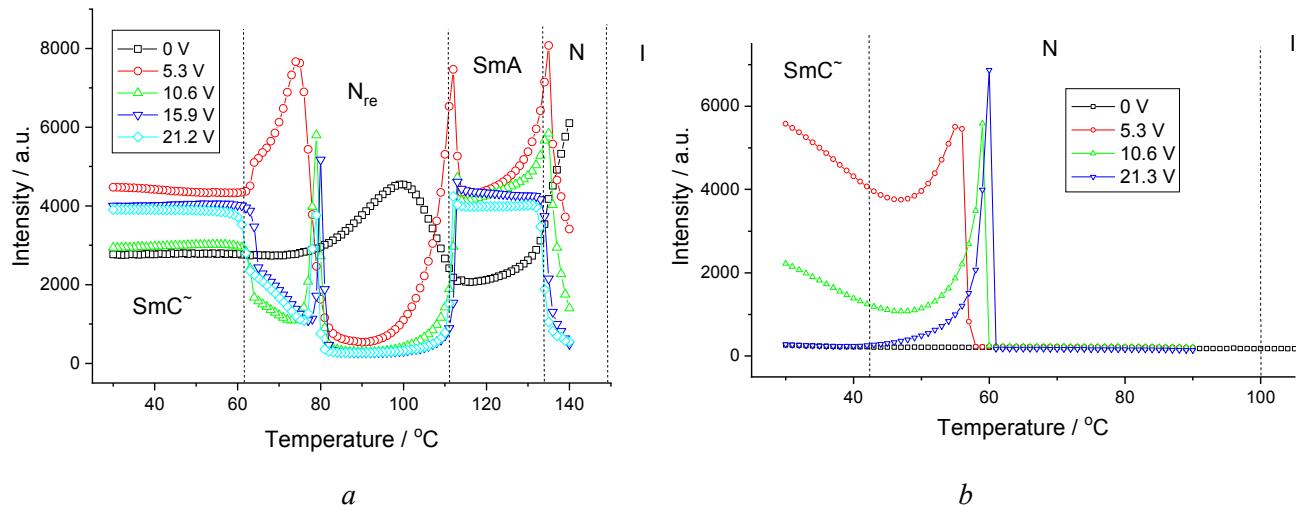


Рис. 5. Светопропускание ячейки при 525 нм в скрещенных поляризаторах в зависимости от приложенного поля 1 кГц (а также без поля) полимеров: а) PABB-1 и б) PABB-2.
 Охлаждение со скоростью 1 °С/мин

Fig. 5. Light transmission of a cell at 525 nm in crossed polarizers as a function of the applied field of 1 kHz (and also without a field) of the polymer samples: a) PABB-1 and b) PABB-2. Cooling rate is 1 °C/min

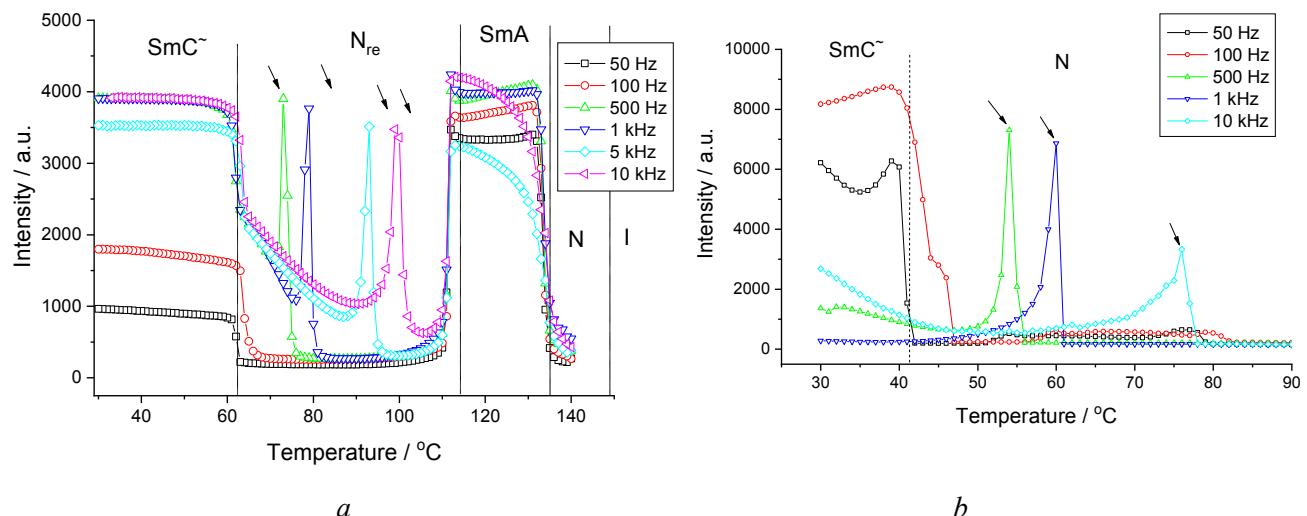


Рис. 6. Зависимость светопропускания ячейки при 525 нм в скрещенных поляризаторах в зависимости от температуры в приложенном поле 21,3 В разной частоты для полимеров: а) PABB-1 и б) PABB-2. Охлаждение со скоростью 1 °С/мин. Интервалы существования мезофаз указаны пунктирными линиями. Стрелки показывают скачок светопропускания за счет текстурного перехода

Fig. 6. Light transmission of a cell at 525 nm in crossed polarizers in the applied field of 21.3 V at different frequencies as a function of temperature for polymers: a) PABB-1 and b) PABB-2. Cooling rate is 1 °C/min. The intervals of mesophases are indicated by dotted lines. The arrows show the jump in light transmission due to the textural transition

Рассмотрим подробнее влияние частоты прикладываемого поля в диапазоне от 50 Гц до 10 кГц на особенности электрооптического отклика мезогенных групп обоих полимеров и на температуру обнаруженного нами текстурного перехода. Как видно из рис. 6, температура текстурного перехода сильно зависит от частоты переменного поля и заметно растет при ее увеличении. Эта зависимость имеет линейный характер в полулогарифмических координатах для всех образцов обоих полимеров и угол наклона зависимостей примерно одинаков (рис. 7). Для высокомолекулярных образцов обоих полимеров температуры перехода очень близки, тогда как для **PAA-2** они несколько выше, чем у **PABB-2**.

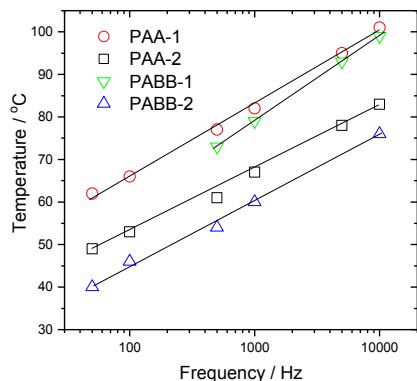


Рис. 7. Зависимость температуры текстурного перехода от частоты приложенного поля для всех изученных образцов ЖК-полимеров

Fig. 7. The dependence of textural transition temperature on the frequency of applied field for all studied LC polymers

Выводы

Анализ полученных экспериментальных данных касающихся электрооптического поведения двух изученных полиакрилатов (нематогенного **PAA** и смектогенного **PABB**) указывает на сходный характер их необычного электрооптического поведения несмотря на значительные различия в полиморфизме. В обоих случаях при определенной температуре, которая зависит от частоты прикладываемого поля, наблюдается текстурный переход из планарной или неориентированной текстуры (при низких температурах) в гомеотропную (при нагревании). Этот переход может быть связан с инверсией знака диэлектрической анизотропии или с другими

эффектами обусловленными, например, влиянием поверхности. Данное исследование показывает, что наличие этого перехода целиком обусловлено строением мезогенной группы, а удлинение концевого фрагмента лишь усложняет мезоморфное поведение и приводит к появлению смектической и реентрантной нематической фаз.

Благодарности. Работа выполнена в рамках проекта «Современные проблемы химии и физико-химии высокомолекулярных соединений» (Госбюджет, № AAA-A21-121011990022-4).

Acknowledgment. The work was carried out within the framework of the project: “Modern Problems of Chemistry and Physical Chemistry of Macromolecular Compounds” (state budget, No. AAAA-A21-121011990022-4).

Список источников / References

1. Шибаев В. П., Беляев С. В. Перспективы применения функциональных ЖК-полимеров и композитов // Высокомол. соед., серия А. 1990. Т. 32, № 12. С. 2266–2310. [Shibaev V.P., Belyaev S.V. Prospects of application of functional LC polymers and composites. *Polym. Sci. USSR*, 1990, **32** (12), 2248–2292].
2. Freedericksz V., Zolina V. Forces causing the orientation of an anisotropic liquid. *Trans. Faraday Soc.*, 1933, **29**, 919–930. DOI: 10.1039/TF9332900919.
3. Blinov L.M., Chigrinov V.G. Electrooptic Effects in Liquid Crystal Materials. Springer New York, 1994. 464 p. DOI: 10.1007/978-1-4612-2692-5.
4. Haase W. Field Effects in Side Chain Liquid Crystal Polymers. *Side Chain Liquid Crystal Polymers* / ed. C.B. McArdle. Blackie, 1989. 309–329.
5. Plate N.A., Talroze R.V., Shibaev V.P. Thermotropic liquid crystalline polymers in electric and magnetic fields. *Pure Appl. Chem.*, 1984, **56** (3), 403–416. DOI: 10.1351/pac198456030403.
6. Pranoto H., Haase W. On the electrical switching properties of polymeric liquid crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1983, **98** (1), 299–308. DOI: 10.1080/00268948308073483.
7. Talroze R.V., Kostromin S.G., Shibaev V.P., Plate N.A., Kresse H., Sauer K., Demus D. Thermotropic liquid crystalline polymers. 5. Electro-optical phenomena in liquid crystalline polymers. *Makromol. Chem., Rapid. Commun.*, 1981, **2** (4), 305–309. DOI: 10.1002/marc.1981.030020411.
8. Ringsdorf H., Schmidt H.W. Electro-optical effects of azo dye containing liquid crystalline copolymers. *Makromol. Chem.*, 1984, **185** (7), 1327–1334. DOI: 10.1002/macp.1984.021850706.

9. Goozner R.E., Finkelmann H. Electric field effects on a liquid-crystalline side chain polymer with a negative dielectric anisotropy. *Makromol. Chem.*, 1985, **186** (11), 2407–2414.
DOI: 10.1002/macp.1985.021861121.
10. Шибаев В. П., Бобровский А. Ю. Жидкокристаллические полимеры: тенденции развития и фотоуправляемые материалы // Успехи химии. 2017. Т. 86, № 11. С. 1024–1072. [Shibaev V.P., Bobrovsky A.Yu. Liquid crystalline polymers: development trends and photocontrollable materials. *Russ. Chem. Rev.*, 2017, **86** (11), 1024–1072. **DOI:** 10.1070/RCR4747.]
11. Ryabchun A., Bobrovsky A., Stumpe J., Shibaev V. Electroinduced diffraction gratings in cholesteric polymer with phototunable helix pitch. *Adv. Opt. Mater.*, 2015, **3** (10), 1462–1469.
DOI: 10.1002/adom.201500293.
12. Bobrovsky A., Boiko N., Shibaev V. Unusual electro-optical behaviour of the nematic polyacrylate. *Liq. Cryst.*, 2017, **44**, 1870–1876.
DOI: 10.1080/02678292.2017.1342004.
13. Boiko N., Shibaev V., Ostrovskii B., Sulyanov S., Wolff D., Springer J. Frustrated behavior of a side-chain liquid crystalline polyacrylate. *Macromol. Chem. Phys.*, 2001, **202**, 297–303.
DOI: 10.1002/1521-3935(20010101)202:23.0.CO;2-Q
14. Boiko N., Shibaev V., Kozlovsky M. Kinetically controlled phase transitions in liquid-crystalline polymers. III. Influence of the molecular weight and annealing temperature on two-dimensional K phase formation in a side-chain polyacrylate. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 2005, **43**, 2352–2360,
DOI: 10.1002/polb.20521.

Вклад авторов:

¹**Бобровский А. Ю.** – концепция исследования, изучение электрооптических свойств ЖК-полимеров, написание и редактирование статьи.

²**Бойко Н. И.** – синтез ЖК-полимеров и их фракционирование, изучение фазового поведения, редактирование статьи.

³**Шибаев В. П.** – научное руководство, редактирование статьи.

Contributions of the authors:

¹**Bobrovsky A. Yu.** – the concept of the study, study of the electro-optical properties of LC polymers, writing and editing of the paper.

²**Boiko N. I.** – synthesis of LC polymers and their fractionation, study of phase behavior, editing of the paper.

³**Shibaev V. P.** – scientific guidance, paper editing.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interests.

¹<https://orcid.org/0000-0002-9321-4491>

²<https://orcid.org/0000-0003-3544-9556>

³<https://orcid.org/0000-0002-8894-4211>

*Поступила 27.06.2022, одобрена 25.07.2022, принята 29.07.2022
Received 27.06.2022, approved 25.07.2022, accepted 29.07.2022*