

УДК 519.876.5

М. А. Шилов^{1,2}, А. И. Смирнова³, Д. Н. Столбов³, Н. В. Усольцева³

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

¹Ивановский государственный энергетический университет им. В. И. Ленина,
ул. Рабфаковская, д. 34, 153003 Иваново, Россия. E-mail: Mshilov@yandex.ru

²Вятский государственный университет, ул. Московская, д. 36, 610000 Киров, Россия.

³Ивановский государственный университет, НИИ наноматериалов,
ул. Ермака, д. 39, 153025 Иваново, Россия

В работе представлены результаты расчетов модельной задачи в рамках континуальной модели методом конечных элементов, касающихся деформации на изгиб одностенных и многостенных углеродных нанотрубок (УНТ) при вариации их длины и толщины. Впервые установлено, что полученная нелинейная зависимость жесткости от диаметра и длины УНТ на нанометровой шкале соответствует современным теоретическим представлениям макроскопической теории механики сплошной среды (МСС). Сопоставление полученных расчетных и литературных экспериментальных данных показало, что лиотропное мезоморфное состояние возникает в дисперсиях УНТ при значениях аспектного отношения AR (длина/диаметр нанотрубок), значительно больших, чем у термотропных каламитных нематогенов и лиотропных органических нематиков. С точки зрения фундаментальной науки результаты проведенных исследований раздвигают границы применимости теории МСС от макро- до наноуровня. В то же время результаты расчетов зависимости жесткости от AR помогут определять области использования УНТ различного строения не только в качестве лиотропных мезогенов, но и как абразивных материалов или как присадок к смазочным композициям.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, лиотропные мезогены, абразивы, присадки, моделирование, метод конечных элементов, Abaqus.

DOI: 10.18083/LCAppl.2020.1.85

М. А. Shilov^{1,2}, А. И. Smirnova³, D. N. Stolbov³, N. V. Usol'tseva³

MODELLING OF DEFORMATION PROCESSES OF CARBON NANOTUBES

¹Ivanovo State Power University named after V. I. Lenin,
34 Rabfakovskaya St., Ivanovo, 153003, Russia. E-mail: Mshilov@yandex.ru

²Vyatka State University, 36 Moskovskaya St., Kirov, 610000, Russia

³Ivanovo State University, Nanomaterials Research Institute,
39 Ermak St., Ivanovo, 153025, Russia

The article presents the results of the calculations of the modelling task in the framework of the continuum model done with the help of the finite-element method. The modelling task dealt with the incurvature of single- and multiwalled carbon nanotubes at variation of their length and thickness. It is shown for the first time that the non-linear dependence of stiffness on carbon nanotubes diameter and length at the nanometric scale corresponds to the contemporary views of the macroscopic theory of continuum mechanics. The comparison of the calculation results and literature experimental data shows that the lyotropic mesomorphic state appears in the carbon nanotubes dispersions at the aspect ratio (length/diameter of nanotubes) much bigger than in thermotropic calamitic nematogenes and lyotropic organic nematics. From the theoretical point of view, the results of the present research expand the boundaries of applicability of the continuum mechanics theory from macro- to nanoscale. From the

practical point of view, the results of the calculations of the dependence of stiffness on aspect ratio will help to define the boundaries of usage of carbon nanotubes of various structure as lyotropic mesogenes, as abrasive materials and as lubricant fillers.

Key words: carbon nanotubes, lyotropic mesogens, abrasives, additives, modelling, finite element method, Abaqus.

Введение

В последние годы возрастает интерес к изучению мезоморфизма так называемых неорганических жидких кристаллов (ЖК). Представителями мезогенов этого типа являются такие минеральные частицы как пятиокись ванадия, двуокись титана, фосфаты гадолиния и др., изучение которых имеет почти вековую историю [1]. В XXI веке этот тип мезогенов пополнился наноструктурами углерода: углеродными нанотрубками, графеном и их производными [1, 2]. Минеральные ЖК в дисперсиях водных и неводных растворителей обладают характерными для органических мезогенов структурой и свойствами (типичные текстуры, ориентация в физических полях, двулучепреломление и пр.). Однако, наряду с известными мезофазами, такими как нематическая, смектическая и колончатая, минеральными мезогенами могут проявляться и новые фазы, напр. кубатическая мезофаза в дисперсии $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [2].

Успехи в исследовании ЖК-фаз углеродных наноструктур (УНС) показали, что их формирование находится в хорошем согласии с разработанными для органических мезогенов теориями. Оно контролируется теми же процессами, которые рассматриваются в теории Онзагера [3] для классических жидких кристаллов. С этих позиций исследование УНС как ЖК-дисперсий не вносит существенных изменений в науку о жидких кристаллах.

Этого нельзя сказать о присущем УНС высоком значении отношения длины к диаметру/высоте (*aspect ratio*, AR), которое в лиомезофазе может быть свыше 100. Мезогенность палочкообразных объектов, т. е. их способность формировать ЖК-фазы, зависит в основном от их прямолинейности (*straightness*) и AR , значение которого у органических мезогенов в нематической фазе составляет 4,5 (по Онзагеру). Для лиотропных нематиков оно несколько выше – 12,5 (по Флори) [4]. То есть данное значение для органических мезогенов существенно ниже, чем у УНС.

Некоторые важные физические и физико-химические свойства у УНС в мезофазе также имеют

значительную специфику: низкие (по сравнению с классическими органическими мезогенами) концентрации коротких нанотрубок для начала формирования мезофаз в суспензиях, влияние размеров нанотрубок на вид текстур и дисклинаций, зависимость двулучепреломления оксида графена при одинаковых концентрациях в дисперсии от толщины частиц и экстремально большой эффект Керра, влияние гетерогенности размеров частиц оксида графена на его электрооптические свойства и пр. [2, 5–7]. Поэтому для УНС параметр порядка может быть изменен вариацией AR [8].

Изложенные выше экспериментальные данные требуют теоретического осмысления в аспекте влияния изменения персистентной длины, жесткости (*stiffness*) и упругости наноструктур на физические свойства их мезофаз. Эти данные критичны и в практических приложениях, где важны механические характеристики углеродных наноструктур, например, в нанотехнологиях [9] и трибологии [10]. Одним из важнейших физических свойств УНС, влияющих на мезогенность, является жесткость [11]. Ранее [12, 13] другими методами были получены результаты по жесткости УНС. Однако, ни в одной из этих работ не исследовалась зависимость жесткости от параметра AR , который, как указано выше, играет важную роль в формировании данными структурами лиотропного мезоморфизма.

Исходя из выше сказанного, целью настоящей работы является теоретическое определение зависимости жесткости углеродных наноструктур от вариации их геометрических характеристик, связанных с AR .

Материалы и методы исследования

Материалы

В качестве моделируемых материалов использованы одностенные (SWCN) и многостенные (MWCN) углеродные нанотрубки. Для простоты моделирования УНТ представляли в форме полых стержней, имеющих от 1 до 5 стенок. Основные геометрические характеристики УНС представлены в таблице 1.

Таблица 1. Геометрические характеристики моделируемых УНТ

Table 1. Geometrical characteristics of modelled CNTs

Тип УНТ	Длина УНТ, нм	Толщина стенки, нм	Диаметр УНТ, нм	AR
SWCN	50–800	0,134	11,27	4,4–71,0
MWCN (2–5 стенок)	50–800	0,618–2,07 (2–5 слоев)	11,95–14,79	3,4–67,0

Расстояние между стенками для MWCN было равно 0,34 нм [14, 15], индекс хиральности 5,5, модуль упругости I рода (для SWCN: $E = 1 - 3$ ТПа, для MWCN: $E \cong 1$ ТПа), коэффициент Пуассона $\nu = 0,28$ для всех УНТ [16]. Температура при моделировании составляла 22 °С.

Методы

Моделирование наноструктур, как правило, реализуется тремя иерархическими методами (атомарный, мезоскопический и макроскопический), каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки [9]. Выбор нами макроскопического метода моделирования был обусловлен тем, что рассмотрение системы происходило как единого континуума. Его параметры определяются либо из эквивалентности деформации, либо из энергии при заданном напряженном состоянии методом конечных элементов (МКЭ), что соответствовало задачам нашего эксперимента. В данной работе использован МКЭ, реализованный в ПО *Simulia Abaqus*.

Результаты исследований

Напряженно-деформированное состояние УНТ определяли при нагрузке изгибом. Деформация УНТ происходила за счет приложения постоянного вертикального перемещения модели кантилевера на 10 нм.

Моделирование включало в себя несколько этапов. На первом этапе создавали геометрию исследуемой системы «кантилевер – УНТ». Для сохранения возможности установления величины AR параметризацию моделей не проводили. На втором этапе задавали экспериментальные физико-механические свойства УНТ, исходя из литературных данных [16]. Все входные параметры приводили к нанометрическому масштабу. Для расчетов использовали закон Гука в дифференциальной форме:

$$\sigma_{ik} = C_{iklm} \varepsilon_{lm}, \quad (2)$$

где σ_{ik} – тензор напряжений, Па; C_{iklm} – тензор упругих констант, Па; ε_{lm} – тензор деформаций. Упругие свойства объекта в созданных моделях характеризовались тензором модулей упругости C_{iklm} . В созданных моделях нами использован изотропный линейный упругий материал УНТ, поэтому из 21 компоненты тензора остались только модуль упругости I рода (модуль Юнга) и коэффициент Пуассона ν . Эти величины определяют жесткость модели в продольном и поперечном направлениях действия силы.

Для оценки жесткости УНТ применен сфероконический кантилевер. Для упрощения расчетов его представляли аналитическим телом. Сборка цифровой модели на примере однослойной углеродной нанотрубки (SWCN) и сфероконического кантилевера представлена на рис. 1, а.

На втором этапе моделирования задавали граничные условия и условия контакта:

1. Концы нанотрубки жестко закреплены, т. е. перемещения и углы перемещений оставались неизменными ($u_1 = u_2 = u_3 = ur_1 = ur_2 = ur_3 = 0$),
2. Принудительное перемещение кантилевера идет в направлении оси y ($u_2 = -10$),
3. Условия контакта предполагают учет трения.

Третий этап моделирования включал в себя построение сетки конечных элементов (КЭ) и запуск модели на расчет. Сетка модели SWCN длиной 50 нм состояла из 7000 КЭ. В качестве КЭ использован C3D8 – 8-узловой шестигранный КЭ сплошной среды с линейной функцией формы. Трехмерные элементы имели только поступательные перемещения u , v и w по осям x , y и z местной системы координат:

$$\mathbf{u}_i = \{u_i \ v_i \ w_i\}^T. \quad (3)$$

Для всех трехмерных элементов вычисление матрицы жесткости происходило одинаково, за исключением элементов, использующих теорию несовместных мод.

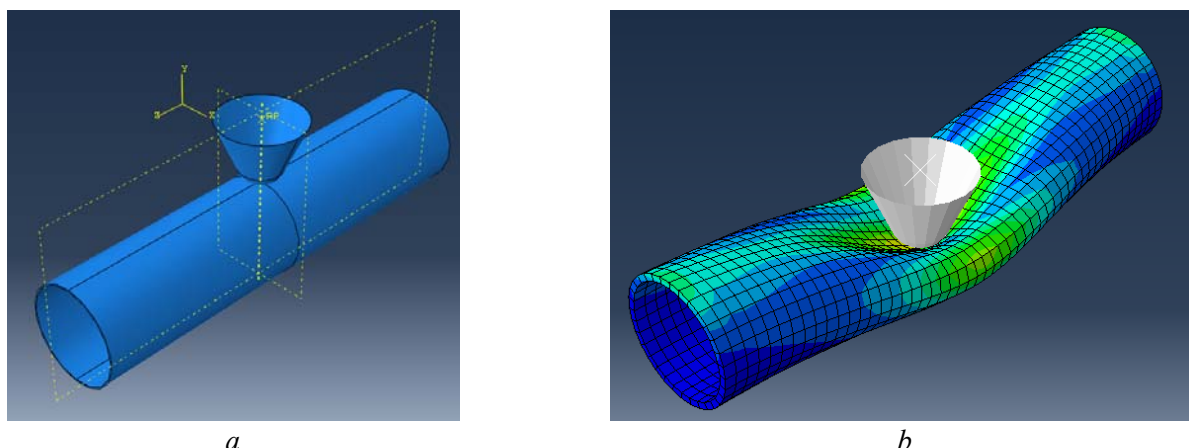


Рис. 1. Сборка модели одностенной углеродной нанотрубки (SWCN) и сфероконического кантилевера (а), третий этап моделирования – получение числовых данных по напряженно-деформируемому состоянию УНТ (b)

Fig. 1. Assembly of a single-wall carbon nanotube (SWCN) model and a spherical conic cantilever (a), the third stage of modeling, which is obtaining numerical data on the stress-strain state of CNTs (b)

На этом этапе N – это функция формы, характеризующая количество узлов в элементе [17]. Для КЭ координаты x , y , и z , а также перемещения u , v , и w можно записать в виде:

$$\begin{aligned} x &= \sum_{i=1}^n N_i x_i, & y &= \sum_{i=1}^n N_i y_i, & z &= \sum_{i=1}^n N_i z_i \\ u &= \sum_{i=1}^n N_i u_i, & v &= \sum_{i=1}^n N_i v_i, & w &= \sum_{i=1}^n N_i w_i \end{aligned} \quad (4)$$

Интегрирование осуществлялось методом Гаусса. По окончании расчета результаты сохраняли в базу для дальнейшей обработки (рис. 1, b).

В программном комплексе *Abaqus* принято, что состояние тел аппроксимируется жестким упругим поведением, если отсутствует их движение относительно друг друга. Жесткость выбирается таким образом, чтобы относительное движение из состояния, соответствующего нулевым касательным напряжениям, ограничивалось величиной γ_{crit} (максимально допустимый упругий сдвиг). Критическая величина сдвига γ_{crit} задается пользо-

вателем. Стоит отметить, что использование этого приближенного метода позволило рассматривать модельный контакт как реализацию нелокальной модели трения, для которой кулоновское условие прикладывается не точно, а умножается на весовые коэффициенты в виде так называемой смягчающей функции для небольшой области [15, 18].

Обсуждение

Моделирование изгиба УНТ для анализа жесткости показало, что увеличение числа стенок УНТ при длине до 250 нм приводит к значительному повышению жесткости нанотрубок, зависящей от толщины их стенок. Так, значение жесткости для одностенной нанотрубки (SWCN) с длиной 50 нм и толщиной стенки 0,134 нм составило 214,74 Н·м. Максимальное значение жесткости (2554,59 Н·м) наблюдалось для пятистенной MWCN длиной 50 нм. Как следует из рис. 2, общей тенденцией для всех моделируемых УНТ в том же диапазоне длин является нелинейное снижение величины жесткости (k) в направлении их удлинения.

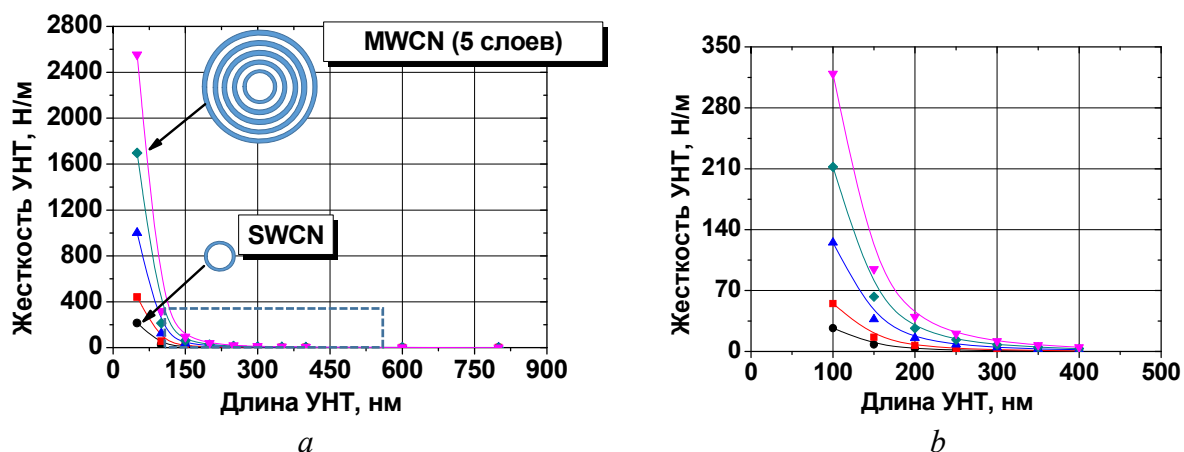


Рис. 2. а – Зависимость жесткости k УНТ от длины и количества стенок: ● SWCN, ■ MWCN (2 стенки), ▲ MWCN (3 стенки), ◆ MWCN (4 стенки), ▼ MWCN (5 стенок); б – увеличенная область, выделенная пунктиром на рис. 2, а

Fig. 2. а – Dependence of the CNT rigidity k on length and quantity of walls: ● SWCN, ■ MWCN (2 walls), ▲ MWCN (3 walls), ◆ MWCN (4 walls), ▼ MWCN (5 walls); б – enlarged area highlighted by dashed lines in fig. 2, а

Следует отметить, что особенно резкое снижение значений жесткости k для всех УНТ происходило при увеличении их длины от 50 до 250 нм. Дальнейшее удлинение приводило лишь к незначительному снижению значения k по сравнению с предыдущим значением. Максимальное снижение этого показателя в нашем численном эксперименте наблюдалось для SWCN длиной 800 нм (табл. 2). Такое нелинейное поведение может быть объяснено в рамках теории механики сплошной среды [19]:

$$k = a \frac{EI}{l^3}, \quad (6)$$

где k – жесткость, Н/м, E – модуль упругости I рода (Юнга), Па; I – момент инерции сопротивления трубы, м⁴; l – длина трубы, разработанной для описания макрообъектов. Как показал наш численный эксперимент, основные положения этой теории подтверждаются и на наноуровне. При этом огромное влияние на жесткость УНТ оказывает фактор AR (табл. 2).

Таблица 2. Зависимость величины жесткости от показателя AR для моделированных УНТ

Table 2. The stiffness dependence on the AR index for the modelled CNTs

Длина УНТ, нм	Диаметр УНТ, нм									
	11,27		11,95		12,90		13,84		14,79	
	SWCN		MWCN		MWCN		MWCN		MWCN	
	AR	k , Н/м	AR	k , Н/м	AR	k , Н/м	AR	k , Н/м	AR	k , Н/м
50	4,4	214,74	4,2	441,06	3,9	1000,58	3,6	1698,08	3,4	2554,59
100	8,9	26,84	8,4	55,13	7,8	125,07	7,2	212,26	6,8	319,32
150	13,3	7,95	12,6	16,34	11,6	37,06	10,8	62,89	10,8	94,61
200	17,7	3,36	16,7	6,89	15,5	15,63	14,4	26,53	13,5	39,92
250	22,2	1,72	20,9	3,53	19,4	8,00	18,1	13,58	16,9	20,44
300	26,6	0,99	25,1	2,04	23,3	4,63	21,7	7,86	20,3	11,83
350	31,1	0,63	29,3	1,29	27,1	2,92	25,3	4,95	23,7	7,45
400	35,5	0,42	33,5	0,86	31,0	1,95	28,9	3,32	27,0	4,99
600	53,2	0,12	50,2	0,26	46,5	0,58	43,3	0,98	40,6	1,48
800	71,0	0,05	67,0	0,11	62,0	0,24	57,8	0,41	54,1	0,62

Как видно из приведенных выше данных (табл. 2), увеличение параметра AR до 71,0 приводит к снижению значения жесткости SWCN длиной 800 нм. Уменьшение параметра AR , при увеличении диаметра УНТ, приводит к увеличению жесткости. Наибольшее значение жесткости (2554,59 Н/м) наблюдается у MWCN ($n = 5$) при параметре $AR = 3,4$.

Сопоставление нашего расчетного эксперимента и экспериментальных данных, приведенных в обзоре А. С. Сониной с соавторами [2], позволяет утверждать, что лиотропное мезоморфное состояние возникает в дисперсиях УНТ при значениях AR значительно больших (22,2–71,0), чем дают теоретические положения теории Флори для лиотропных органических нематиков (12,5) [4].

Выводы

Получены результаты модельных расчетов жесткости на изгиб для УНТ с длиной от 50 до 800 нм и количеством стенок от 1 до 5. Установлено, что с уменьшением длины от 800 нм до 50 нм и возрастанием диаметра от 11,27 нм до 14,79 нм жесткость УНТ параболически возрастает. Это соответствует теоретическим представлениям макроскопической теории механики сплошной среды, что впервые доказано для объектов нанометровой шкалы. Сопоставление расчетного эксперимента и литературных данных показало, что лиотропное мезоморфное состояние возникает в дисперсиях УНТ при значениях аспектного отношения (длина/диаметр наночастиц) значительно больших, чем у термотропных каламитных или лиотропных органических нематогенов согласно теории Флори. Полученные результаты могут быть использованы при направленном создании лиотропных систем УНТ. Результаты расчетов зависимости жесткости от AR помогут определять не только границы применения УНТ различного строения как лиотропных мезогенов, но также области их использования в качестве абразивных материалов или присадок к смазочным композициям.

Работа выполнена с финансовой поддержкой Минобрнауки РФ (заявка № FZZM-2020-0006) и гранта РФФИ (№ 18-29-19150 мк).

Список литературы / References

1. Сонин А. С., Чурочкина Н. А., Казначеев А. В., Голованов А. В. Успехи в изучении неорганических лиотропных жидких кристаллов // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2016. Т. 16, № 2. С. 5–29. [Sonin A.A., Churochkina N.A., Kaznacheev A.V., Golovanov A.V. Advances in the study of inorganic lyotropic liquid crystals. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2016, **16** (2), 5–29. DOI: 10.18083/LCAppl.2016.2.5 (in Russ.)].
2. Сонин А. С., Чурочкина Н. А., Казначеев А. В., Голованов А. В. Жидкие кристаллы соединений углерода // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2017. Т. 17, № 3. С. 5–28. [Sonin A.A., Churochkina N.A., Kaznacheev A.V., Golovanov A.V. Liquid crystals of carbon compounds. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2017, **17** (3), 5–28. DOI: 10.18083/LCAppl.2017.3.5 (in Russ.)].
3. Onsager L. The effect of shape on the interaction of colloidal particles. *Annals NY Acad. Sci.*, 1949, **51** (4), 627–659. DOI: 10.1111/j.1749-6632.1949.tb27296.x.
4. Аكوпова О. Б. Прогнозирование с помощью молекулярных параметров возможности формирования колончатых мезофаз и дискоидной нематики различными классами органических соединений // *Жидкие кристаллы: дискотические мезогены* / под ред. Н. В. Усольцевой. Иваново : Иван. гос. ун-т, 2004. Гл. 3. С. 302–411. [Akopova O.B. Prediction using molecular parameters of the possibility of the formation of columnar mesophases and discoid nematics by various classes of organic compounds. *Liquid Crystals: Diskotic Mesogens* / ed. N.V. Usoltseva. Ivanovo : IvSU, 2004. Ch. 3, 302–411. (in Russ.)].
5. Puech N., Blanc C., Grelet E., Zamora-Ledezma C., Maugey M., Zakri C., Anglaret E., Poulin P. Highly ordered carbon nanotube nematic liquid crystals. *Journ. Phys. Chem. C*. 2011, **115** (8), 3272–3278. DOI: 10.1021/jp1102077.
6. Song W., Windle A.N. Size-dependence and elasticity of liquid-crystalline multiwalled carbon nanotubes. *Adv. Mater.*, 2008, **20** (16), 3149–3154. DOI: 10.1002/adma.200702972.
7. Janmin Z., Yumri R., Hongxia Y., Gan X. Liquid crystal graphene oxide with different layers: fabrication, characterization and applications. *RSA Adv.*, 2015, **5** (115), 94809–94813. DOI: 10.1039/C5RA16539C.
8. Zakri C., Blanc C., Grelet E., Zamora-Ledezma C., Puech N., Anglaret E., Poulin P. Liquid crystals of carbon nanotubes and graphene. *Philosophical Transactions Royal Soc. A*, 2013, **371** (1988), 20120499 (15 p.). DOI: 10.1098/rsta.2012.0499.
9. Гольдштейн Р. В., Осипенко Н. М., Ченцов А. В. К определению прочности наноразмерных объектов //

- Изв. РАН. МТТ. 2008. № 3. С. 164–181. DOI: 10.13140/RG.2.1.2235.7369. [Goldstein R.V., Osipenko N.M., Chentsov A.V. To Determination of the Strength of Nanodimensional Objects. *Mechanics of Solids*, 2008, **43** (3), 453–469. DOI: 10.3103/S0025654408030163].
10. Терентьев В. В., Лапшин В. Б., Якемсева М. В., Усольцева Н. В., Аكوпова О. Б. Модификация пластичных смазочных материалов введением углеродного материала «Таунит-М» // *Жидк. крист. и их практич. использ.*, 2013. Вып. 2. С. 73–79. [Terent'ev V.V., Lapshin V.B., Yakemseva M.V., Usol'tseva N.V., Akopova O.B. Updating of plastic lubricants by introduction of carbon material «Taunit-M». *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2013, **2**, 73–79 (in Russ.)].
11. Zhi J. G., Liu A.H., Zhu Z.G., Lu X.C., Fan X.H., Chen X.F., Wan X.H., Zhou Q.F. Dilute solution behavior and hain-stiffness of a chiral mesogen-jacketedliquid crystal polymer. *Acta Polymerica Sinica*, 2005, **5**, 774–778.
12. Bower C., Rosen R., Jin L., Han J., Zhou O. Deformation of Carbon Nanotubes in Nanotube-Polymer Composites. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**, 3317–3319.
13. Sinnott S.B., Shenderova O.A., White C.T., Brenner D.W. Mechanical properties of nanotubule fibers and composites determined from theoretical calculations and simulations. *Carbon*, 1998, **36** (1–2), 1–9. DOI: 10.1016/S0008-6223(97)00144-9.
14. Журавков М. А. Компьютерное моделирование деформаций нанотрубок при различных типах нагружения. // *Теоретическая и прикладная: международный научно-технический журнал*. 2015. Т. 30. С. 104–109. [Zhuravkov M.A. Computer simulation of deformation nanotubes at different types of loading. *Teoretical and applied mechanics*. 2015, **30**, 104–109. (in Russ.)].
15. Ткачев А. Г., Золотухин И. В. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур: монография. М. : Изд-во Машиностроение, 2007. 316 с. [Tkachev A.G., Zolotukhin I.V. Equipment and methods of solid-state nanostructures synthesis. Moscow, 2007, 316 p. (in Russ.)].
16. Lu J.P. Elastic Properties of Carbon Nanotubes and Nanoropes. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **79** (7), 1297–1300. DOI: 10.1103/PhysRevLett.79.1297.
17. Pantano A., Boyce M. C., Parks D. M. Nonlinear structural mechanics based modeling of carbon nanotube deformation. *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **91** (14), 145504-1–145504-4. DOI: 10.1103/PhysRevLett.91.145504.
18. Zhong Z.H. Contact Problems with Friction. *Proceedings of Numiform-89*. Balkema, Rotterdam, 1989, 599–606. DOI: 10.1007/s11249-013-0172-4.
19. Decker Court. Pipe Stiffness (PS), Ring Stiffness Constant (RSC) and Flexibility Factor (FF) for Buried Gravity Flow Pipes TN-19/2010. The Plastics Pipe Institute, 2019, 9 p. <http://www.plasticpipe.org>.

Поступила 14.02.2020 г.

Received 14.02.2020

Принята 10.03.2020 г.

Accepted 10.03.2020