

УДК 541.182.022:532.135

E. A. Кирсанов, Ю. Н. Тимошин

**НЕНЬЮТОНОВСКОЕ ТЕЧЕНИЕ СТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ.
XXIX. ВЯЗКОУПРУГОСТЬ РАСПЛАВА МЕТАЛЛОЦЕНОВОГО
ПОЛИЭТИЛЕНА**

Государственный социально-гуманитарный университет,
ул. Зелёная, д. 30, 140411 Коломна, Московская область, Россия. E-mail: Kirsanov47@mail.ru

Структурная реологическая модель используется для интерпретации результатов динамических измерений расплавов металлоценового полиэтилена. Она позволяет интерпретировать результаты динамических измерений, не привлекая механические модели пружины и демпфера и не используя концепцию непрерывного или дискретного релаксационного спектра. Структурный подход требует признать существование изменений структуры под действием сдвиговых колебаний. Выделены три интервала циклической частоты, которые соответствуют различным состояниям полимерного расплава и трем режимам сдвиговых колебаний. Проведена аппроксимация экспериментальных данных уравнениями структурной модели. Сделана оценка энергии активации соответствующих процессов.

Ключевые слова: расплав металлоценового полиэтилена, вязкоупругие свойства, структурная реологическая модель.

DOI: 10.18083/LCAppl.2019.4.77

E. A. Kirsanov, Yu. N. Timoshin

**NON-NEWTONIAN FLOW OF STRUCTURED SYSTEMS.
XXIX. VISCOELASTICITY OF METALLOCENE POLYETHYLENE MELT**

State University of Humanities and Social Studies,
30 Zelyonaya St., Kolomna, 140411, Moscow Region, Russia. E-mail: Kirsanov47@mail.ru

Structural rheological model to interpret the results of dynamic measurements of metallocene polyethylene melts is used. This model allows to interpret the results of dynamic measurements without both involving the spring and damper mechanical models and using the concept of continuous or discrete relaxation spectrum. The structural approach requires recognizing the existence of structural changes at shear vibrations. Three cyclic frequency intervals corresponding to different states of a polymer melt and three shear modes have been identified. The experimental data were approximated by the equations of the structural model. An estimation of the activation energy of corresponding processes was made.

Key words: metallocene polyethylene melt, viscoelastic properties, structural rheological model.

Введение

Структурная реологическая модель [1] позволяет интерпретировать результаты динамических измерений, не привлекая механические модели пружины и демпфера и не используя концепцию непрерывного или дискретного релаксационного спектра. Однако такой подход требует признать существование изменений структуры под действием сдвига. В теории вязкоупругости изменение вязких и упругих характеристик объясняется совместным откликом вязких и упругих элементов, который зависит от частоты сдвиговых колебаний. Ключевым соотношением тогда является время релаксации $\lambda_i = G_i / \eta_i$, а сама структура полимерного образца считается неизменной. В структурной модели допускается изменение структуры, в первую очередь, количества зацеплений между макромолекулами. В случае сдвиговых колебаний предполагается прямая аналогия между действием простого сдвигового течения и действием периодического сдвигового течения с циклической частотой ω , а именно, $\dot{\gamma} = k\omega$. Коэффициент k является фактором смещения и позволяет перейти от реологических уравнений стационарного течения к реологическим уравнениям для гармонических сдвиговых колебаний при условии постоянства значения k .

Трудность использования структурной реологической модели состоит в том, что характер изменения структуры различен на разных интервалах скорости сдвига и, соответственно, на различных интервалах частоты колебаний. При низких скоростях сдвига (или низких значениях частоты) среднее количество зацеплений остается постоянным. При достаточно высоких скоростях и частотах количество зацеплений закономерно уменьшается. При дальнейшем увеличении скорости сдвига или частоты гомогенный образец становится гетерогенным, появляются слои с различной структурой, что называют сдвиговым расслоением. Таким образом, возможно существование трех участков скоростей сдвига (или частот сдвиговых колебаний) с различным реологическим поведением.

В работе [2] представлены табличные данные динамических измерений расплава металлоценового полиэтилена с длинной разветвленной цепью (HDB). Эти данные представляют собой

усредненные результаты измерений для четырех образцов HDB. Будем использовать эти экспериментальные результаты для проверки уравнений структурной реологической модели [1].

Результаты аппроксимации экспериментальных данных и обсуждение

Рассмотрим реологическое поведение металлоценового полиэтилена HDB5 с длинной разветвленной цепью ($M_w = 79000$ г/моль; $M_w / M_n = 2,42$).

Экспериментальные данные [2] показаны на графиках (рис. 1–4) для двух значений температуры расплава HDB5 (150 °C и 180 °C). Реологические кривые для трех других температур (160°, 170° и 190 °C) имеют сходный вид. Аппроксимация экспериментальных результатов для всех температур проводилась с помощью уравнений структурной реологической модели [1] для модуля потерь и модуля накопления:

$$G''^{1/2} = \frac{g' \omega^{1/2}}{\omega^{1/2} + \chi'} + \eta_\infty'^{1/2} \omega^{1/2}, \quad (1)$$

$$G'^{1/2} = \frac{g'' \omega^{1/2}}{\omega^{1/2} + \chi''} + \eta_\infty''^{1/2} \omega^{1/2}. \quad (2)$$

Аналогичные уравнения можно записать для динамической вязкости и динамической упругости:

$$\eta'^{1/2} = \frac{g'}{\omega^{1/2} + \chi'}, \quad (3)$$

$$\eta''^{1/2} = \frac{g''}{\omega^{1/2} + \chi''}. \quad (4)$$

В этих уравнениях величины циклической частоты ω заданы; динамические модули G'' и G' определяются экспериментально ($\eta' = G'' / \omega$; $\eta'' = G' / \omega$), другие величины представляют собой подгоночные коэффициенты, физическое содержание которых раскрывается в структурной реологической модели [1]. Аппроксимация экспериментальных данных осуществлялась с помощью процессора Excel, сумма квадратов разностей СКР определялась выражением $СКР = \sum (G^{1/2} - G_{\text{расч}}^{1/2})^2$.

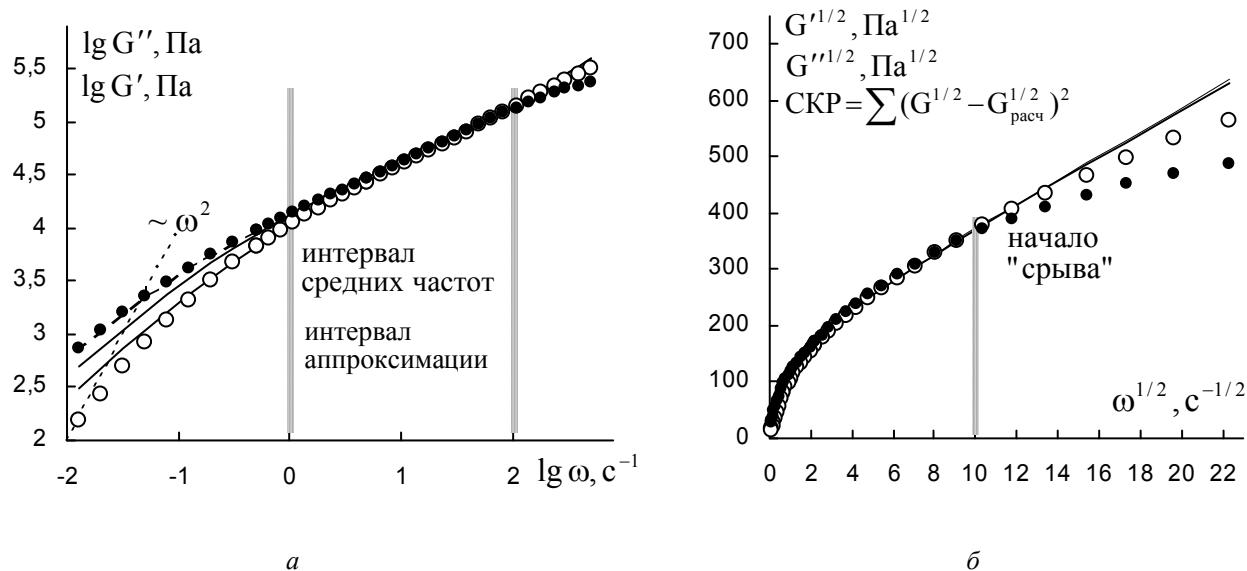


Рис. 1. Зависимость модуля накопления (кружки) и модуля потерь (точки) расплава полиэтилена HDB5 при 150°C от циклической частоты [2]:

a – в логарифмических координатах, *б* – в корневых координатах. Расчетные кривые получены для второй аппроксимации с фиксированными значениями коэффициентов g'' и g'

Fig. 1. The dependence of the storage modulus (shown by circles) and loss modulus (shown by points) of the polyethylene melt HDB5 at 150°C on the cyclic frequency [2]:
a – in logarithmic coordinates, *b* – in the root coordinates. Calculated curves are obtained for the second approximation with fixed values of coefficients g'' and g'

В расплаве HDB5 наблюдается сложное реологическое поведение, где можно предположить существование трех отдельных районов: низкочастотный район, район средних частот и район высоких частот с возможным явлением «срыва». Будем понимать под явлением срыва некоторое

снижение величины динамических модулей по сравнению с расчетными значениями вплоть до достижения постоянных значений модулей на конечном интервале частот (или даже снижение значений динамических модулей с ростом частоты колебаний).

Таблица 1. Коэффициенты уравнения модуля потерь для расплава полиэтилена HDB5 при различных температурах в области средних частот ω ($1\text{--}100 \text{ с}^{-1}$)

Table 1. The coefficients of the equation of the loss modulus for the polyethylene melt HDB5 at different temperatures in the average frequency interval ω ($1\text{--}100 \text{ s}^{-1}$)

$T, ^\circ\text{C}$	150	160	170	180	190
$g', \text{ Па}^{1/2}$	180	180	180	180	180
$\eta_\infty^{1/2}, (\text{Па с})^{1/2}$	20,6	18,9	17,9	16,8	15,5
$\chi', \text{ с}^{-1/2}$	0,909	1,051	1,164	1,327	1,440
$g'/\chi', (\text{Па с})^{1/2}$	198,0	171,2	154,6	135,7	125,0
CKP	187,6	110,6	80,8	46,3	91,7

Аппроксимация экспериментальных данных проводится в два этапа с использованием интервала средних частот ω ($1\text{--}100\text{ c}^{-1}$) для всех температур образца (от 150° до 190°C). Величина коэф-

фициентов, полученных в первой аппроксимации, показывает большой разброс значений, в том числе для коэффициентов g' и g'' (рис. 5).

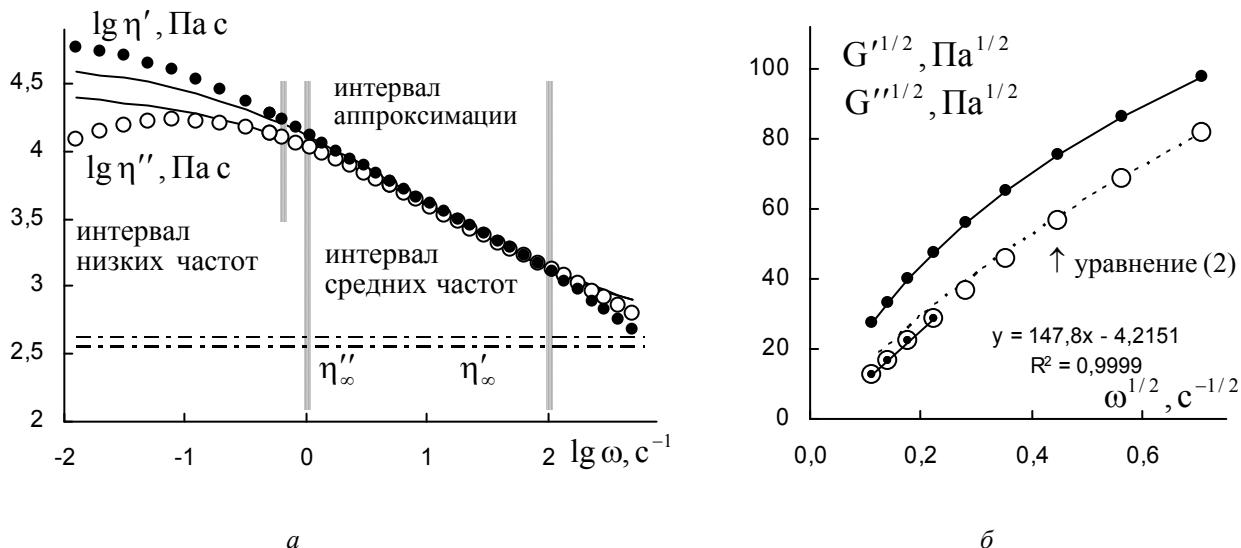


Рис. 2. Реологические кривые расплава полиэтилена HDB5 при 150°C [2]:
а – зависимость динамической упругости (кружки) и динамической вязкости (точки) от циклической частоты в логарифмических координатах, *б* – зависимость модуля накопления (кружки) и модуля потерь (точки) в корневых координатах в интервале низких частот

Fig. 2. The rheological curves of the polyethylene melt HDB5 at 150°C [2]:

a – the dependence of the dynamic elasticity (shown by circles) and dynamic viscosity (shown by points) on the cyclic frequency in logarithmic coordinates, *b* – the dependence of the storage modulus (shown by circles) and loss modulus (shown by points) in the root coordinates in the low frequency interval

Эти коэффициенты зависят от силы сцепления между частицами в агрегатах или в ассоциатах макромолекул. Колебания коэффициента g'' , рассчитанного из уравнения для модуля накопления (2), скорее всего, связаны с погрешностями расчета, поэтому была проведена вторая аппроксимация для заданного среднего значения $g'' = 188\text{ Pa}^{1/2}$. Коэффициент g' из уравнения для модуля потерь

(1) явно уменьшается с ростом температуры. Для второй аппроксимации будем использовать среднюю величину $g' = 180\text{ Pa}^{1/2}$, что практически не влияет на вид графиков (рис. 1–4). Результаты второй аппроксимации в интервале средних частот показаны сплошными линиями на рис. 1 и 3 и приведены в табл. 1 и 2.

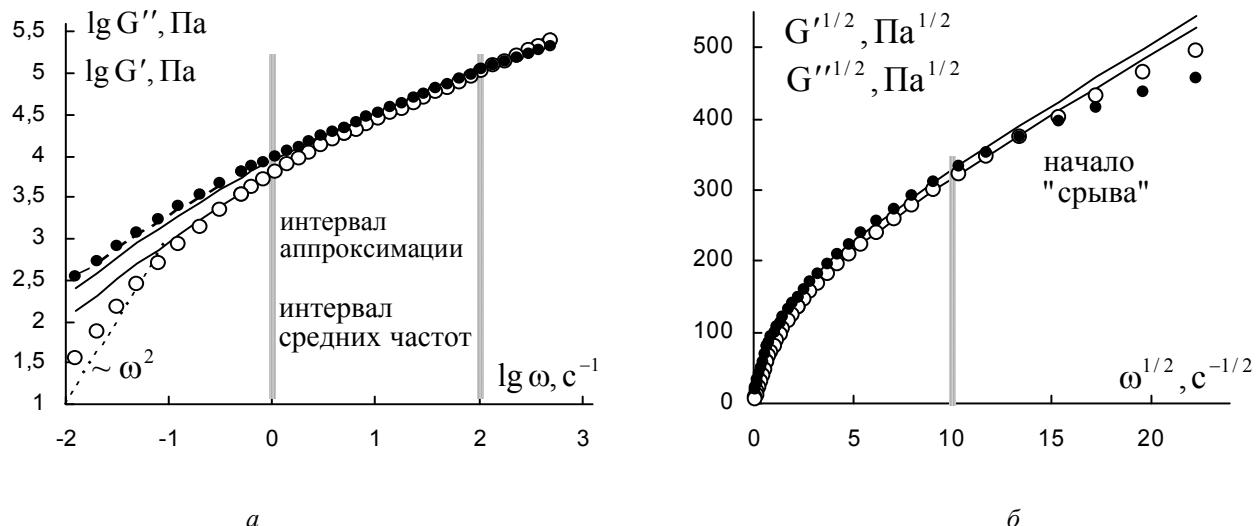


Рис. 3. Зависимость модуля накопления (кружки) и модуля потерь (точки) от циклической частоты расплава полиэтилена HDB5 при 180 °C [2]:

a – в двойных логарифмических координатах, *б* – в корневых координатах. Кривые получены для второй аппроксимации с фиксированными значениями коэффициентов g'' и g'

Fig. 3. The dependence of the storage modulus (shown by circles) and loss modulus (shown by points) on the cyclic frequency for the polyethylene melt HDB5 at 180 °C [2]:

a – in logarithmic coordinates, *b* – in the root coordinates. Curves are obtained by the second approximation with fixed values of coefficients g'' and g'

Таблица 2. Коэффициенты уравнения модуля накопления для полиэтилена HDB5 при различных температурах в области средних частот ω ($1-100 \text{ c}^{-1}$)

Table 2. The coefficients of the equation of the storage modulus for the polyethylene melt HDB5 at different temperatures on the average frequency interval ω ($1-100 \text{ s}^{-1}$)

$T, \text{ }^{\circ}\text{C}$	150	160	170	180	190
$g'', \text{ Pa}^{1/2}$	188	188	188	188	188
$\eta_{\infty}''^{1/2}, (\text{Pa} \text{ c})^{1/2}$	20,5	18,6	17,3	15,9	14,7
$\chi'', \text{ c}^{-1/2}$	1,259	1,507	1,753	2,031	2,372
$g''/\chi'', (\text{Pa} \text{ c})^{1/2}$	149,3	124,8	107,2	92,6	79,3
СКР	12,6	4,6	2,6	2,2	15,2

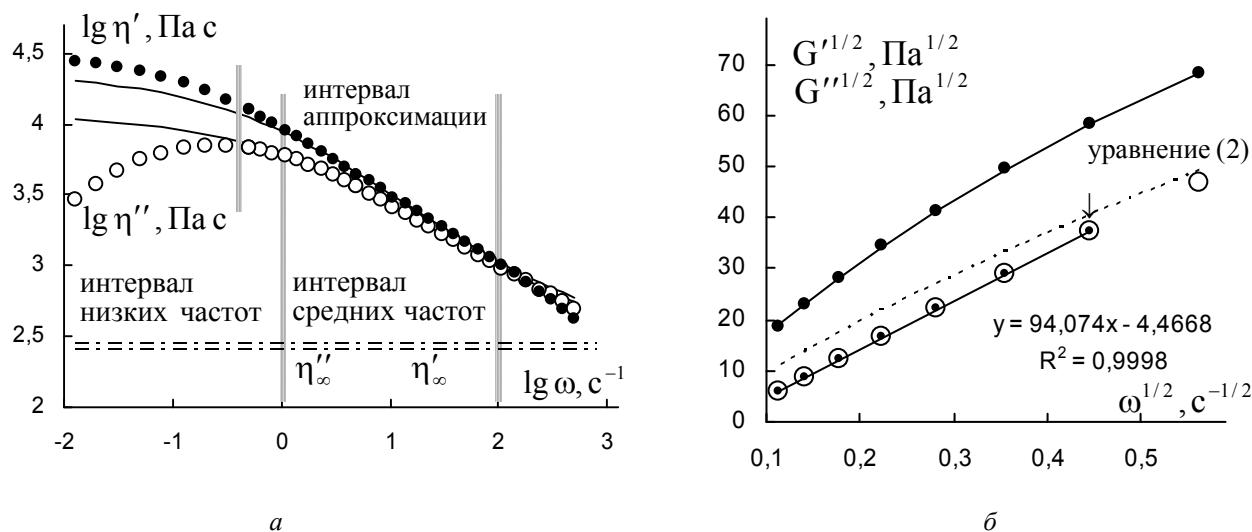


Рис. 4. Реологические кривые расплава полиэтилена HDB5 при 180 °C [2]:

a – зависимость динамической упругости (кружки) и динамической вязкости (точки) от циклической частоты в логарифмических координатах, *б* – зависимость модуля накопления (кружки) и модуля потерь (точки) в корневых координатах в интервале низких частот

Fig. 4. The rheological curves of the polyethylene melt HDB5 at 180 °C [2]:

a – the dependence of the dynamic elasticity (shown by circles) and dynamic viscosity (shown by points) on the cyclic frequency in logarithmic coordinates, *b* – the dependence of the storage modulus (shown by circles) and loss modulus (shown by points) in the root coordinates in the low frequency interval

На рисунках 2, *a* и 4, *a* представлены результаты аппроксимации для динамической вязкости η' и динамической упругости η'' , где в области низких частот хорошо заметны отклонения экспериментальных точек от кривой, рассчитанной ранее для интервала средних частот. Штрихпунктир-

ной линией представлены значения предельной динамической вязкости η'_∞ и предельной динамической упругости η''_∞ , которые соответствуют гипотетической предельно разрушенной структуре при $\omega \rightarrow \infty$.

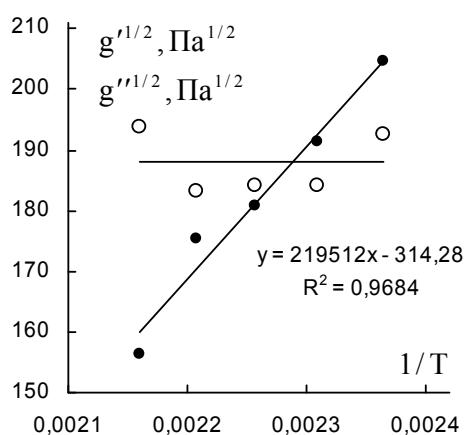


Рис. 5. Зависимость коэффициентов g'' (кружки) и g' (точки) от обратной абсолютной температуры для расплава полиэтилена HDB5 при первой аппроксимации экспериментальных данных

Fig. 5. The dependence of coefficients g'' (shown by circles) and g' (shown by points) on the reciprocal temperature ($1/T$) for the polyethylene melt HDB5 under the first approximation of experimental data

Рассмотрим более детально температурную зависимость коэффициентов реологических уравнений (1) и (2), которые аппроксимируют данные в области средних частот, в том случае, когда значе-

ния коэффициентов g'' и g' фиксированы. Графики на рис. 6 показывают экспоненциальную зависимость коэффициентов $\eta'^{1/2}_{\infty}$ и χ от обратной абсолютной температуры ($1/T$).

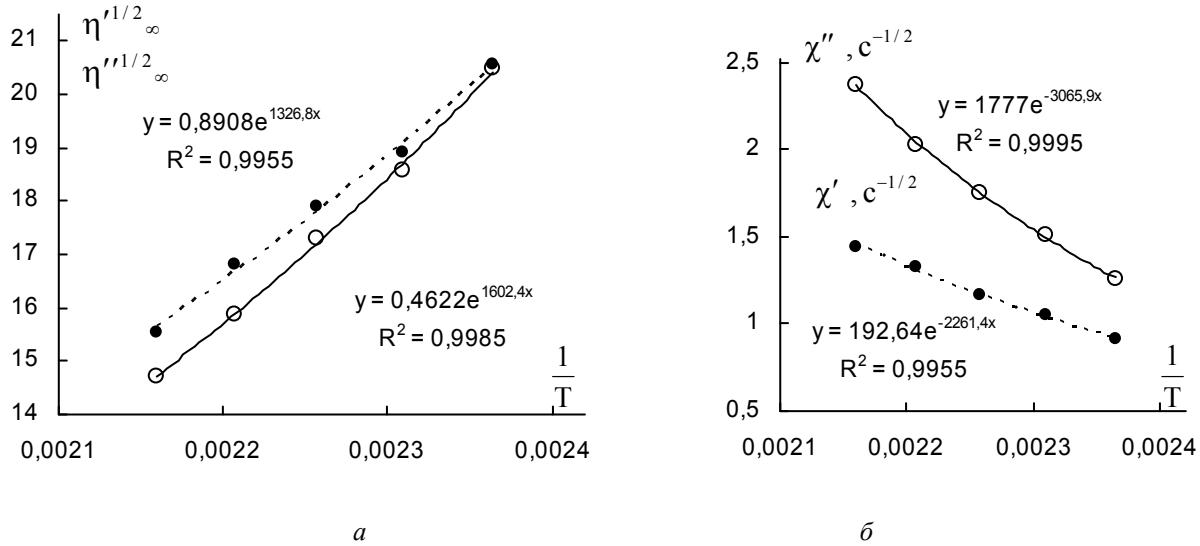


Рис. 6. Зависимость коэффициентов реологических уравнений (1) и (2) от обратной температуры ($1/T$) для расплава полиэтилена HDB5 при фиксированных величинах g'' и g' :

a – зависимость предельной динамической вязкости и предельной динамической упругости,
b – зависимость коэффициента компактности χ от обратной температуры

Fig. 6. The dependence of coefficients of the rheological equations (1) and (2) on the reciprocal temperature ($1/T$) for the polyethylene melt HDB5 under fixed values g'' and g' :

a – the dependence of the limiting dynamic viscosity and limiting dynamic elasticity,
b – the dependence of the compactness coefficient χ on the reciprocal temperature

Представляет интерес корреляция между вязкими и упругими свойствами расплава полимера. Рассмотрим температурные зависимости структурных частей вязкости и упругости, т. е. первых слагаемых в уравнениях (3) и (4) при $\omega \rightarrow 0$ (рис. 7, *a*). Кривые описываются сходными экспоненциальными зависимостями от обратной температуры. Также для большей наглядности представим графически соотношение между структурными частями в двойных логарифмических координатах (рис. 7, *б*).

Само сходство реологических уравнений, предложенных для динамической вязкости и динамической упругости, свидетельствует о сходстве упругих и вязких процессов, что связано, по

нашему мнению, с изменением структуры системы под действием сдвиговой деформации. Неудивительно, что и значения коэффициентов изменяются согласованно.

На рисунках 2, 6, 4, *б* и 8 показаны результаты первой аппроксимации данных только для интервала низких частот. Модуль потерь описывается уравнением (1), коэффициенты реологического уравнения для всех температур приведены в табл. 3.

Таблица 3 демонстрирует нерегулярное изменение коэффициента g' с ростом температуры, что можно объяснить погрешностями в определении коэффициентов трехпараметрического уравнения.

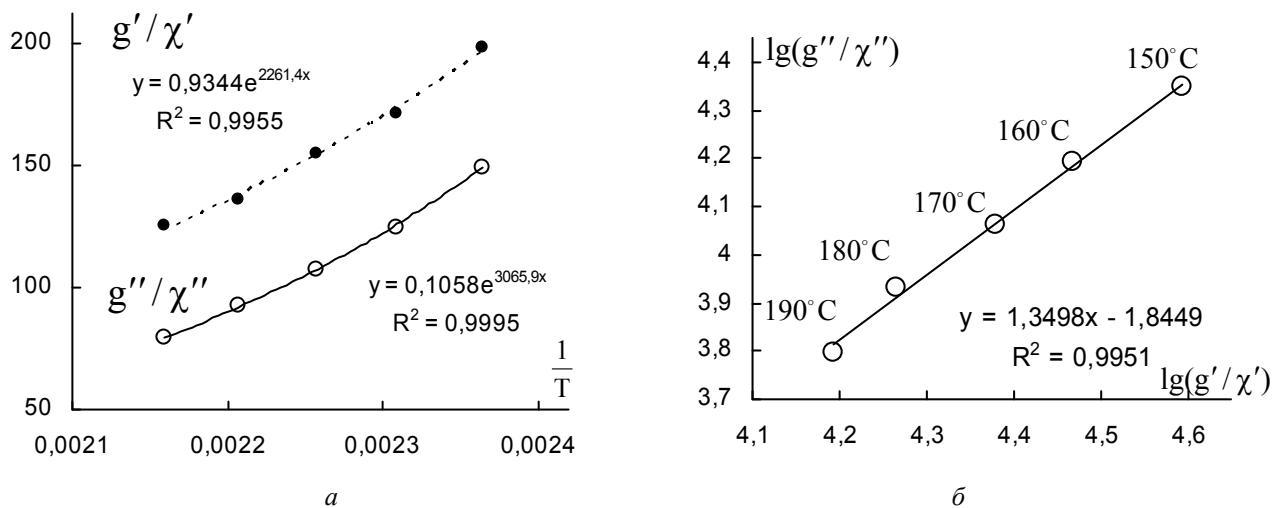


Рис. 7. Поведение структурных частей динамической вязкости и динамической упругости при $\omega \rightarrow 0$:
а – зависимость от обратной температуры, б – взаимная зависимость структурных частей динамической вязкости и динамической упругости

Fig. 7. The behavior of the structural parts of the dynamic viscosity and the dynamic elasticity when $\omega \rightarrow 0$:
a – the dependence on the reciprocal temperature, b – mutual dependence of the structural parts of the dynamic viscosity and the dynamic elasticity

Таблица 3. Коэффициенты уравнения модуля потерь для расплава полиэтилена HDB5 при различных температурах в области низких частот ω (приблизительно 0,01–0,5 s^{-1}). Результаты первой аппроксимации экспериментальных данных

Table 3. The coefficients of the equation of the loss modulus for the polyethylene melt HDB5 at different temperatures in the low frequency interval ω (~0,01–0,5 s^{-1}). The results of the first approximation of experimental data

$t, ^\circ\text{C}$	150	160	170	180	190
$g', \text{Па}^{1/2}$	143,8	155,6	153,5	153,4	157,3
$\eta_\infty^{1/2}, (\text{Па с})^{1/2}$	21,8	15,6	19,3	17,2	15
$\chi', \text{с}^{-1/2}$	0,53	0,67	0,79	0,90	1,05
$g'/\chi', (\text{Па с})^{1/2}$	270,6	232,1	194,3	170,1	149,2
СКР	0,086	0,001	0,096	0,122	0,112

Рассмотрим подробнее температурную зависимость коэффициентов реологических уравнений (1) и (3) в области низких частот сдвиговых колебаний. Коэффициент χ' увеличивается с ростом температуры, что в рамках структурной модели связано с увеличением вероятности разрыва зацеплений под действием теплового движения. Уравнение имеет вид $\chi' = 1274\exp(-3271x)$, где $x = 1/T$,

$R^2 = 0,9926$. Структурная часть вязкости g'/χ' закономерно снижается с увеличением температуры. Уравнение имеет вид $g'/\chi' = 0,2566\exp(2944x)$, где $x = 1/T$, $R^2 = 0,9983$. Рассчитанное значение корня предельной нулевой динамической вязкости $\eta'(0)$ описывается уравнением $(\eta'(0))^{1/2} = 0,7668\exp(2811x)$, где $x = 1/T$, $R^2 = 0,9993$.

Знание температурной зависимости коэффициентов реологического уравнения позволяет рассчитать энергию активации соответствующих процессов в соответствии с уравнением Аррениуса для энергии активации вязкого течения:

Таблица 4. Энергия активации процессов, рассчитанная по температурной зависимости коэффициентов реологического уравнения (3) для динамической вязкости

Table 4. The activation energy of processes calculated by the temperature dependence of coefficients of the rheological equation (3) for the dynamic viscosity

Структурно-реологические параметры	η'^2_∞	$(\chi')^2$	$(g'/\chi')^2$	$\eta'(0)$
E_a , кДж/моль для средних частот	22,04	36,63	36,63	35,98
E_a , кДж/моль для низких частот	—	54,36	48,93	46,72

Рассчитанные значения энергии активации соответствуют следующим процессам: вязкое течение полимерной системы без зацеплений (что описывается коэффициентом $\eta'^{1/2}_\infty$); разрыв зацеплений между макромолекулами (χ') за счет теплового движения; изменение структурной части вязкости (g'/χ') с температурой; изменение корня предельной нулевой вязкости ($\eta'(0)$)^{1/2} с температурой.

По порядку величины они совпадают с энергией активации вязкого течения, рассчитанного по уравнению Аррениуса для расплавов полимеров, например, 25–30 кДж/моль для линейного полиэтилена, 50 кДж/моль – для поли-*n*-алкилметакрилата [3]. К сожалению, большой разброс значений рассчитанной величины η'_∞ не позволяет оценить энергию активации. Однако видно, что значения предельной вязкости, рассчитанные для интервала низких частот и для интервала средних частот, примерно одинаковы при одинаковых температурах (табл. 1 и 3).

$\eta = A \exp(E_a / RT)$. Значения коэффициентов возводятся в квадрат, чтобы получить энергию активации процесса в единицах (Дж/моль). Рассчитанные значения энергии активации – в табл. 4.

Упругие свойства в интервале низких частот рассмотрим отдельно. Если допустить, что при низких циклических частотах количество зацеплений (ассоциатов макромолекул) не изменяется, то связанная с ними «упругая структура» также не изменяется с изменением частоты колебаний. Можно предположить линейную зависимость модуля накопления $G' \sim \omega$ по аналогии с часто наблюдаемой линейной зависимостью модуля постерь $G'' \sim \omega$. Однако при низких частотах модуль накопления G' описывается в корневых координатах линейным уравнением:

$$G'^{1/2} = g_0'' \omega^{1/2} - \Delta G'^{1/2} = g_0'' (\omega^{1/2} - \omega_0^{1/2}). \quad (5)$$

Кроме того, при дальнейшем уменьшении частоты колебаний иногда наблюдается кривая $G' = g_2 \omega^n$, где $n \approx 2$. Реологическое поведение на интервале низких частот представлено на рис. 2, б, 4, б и 8. Коэффициенты уравнения (5) показаны в табл. 5.

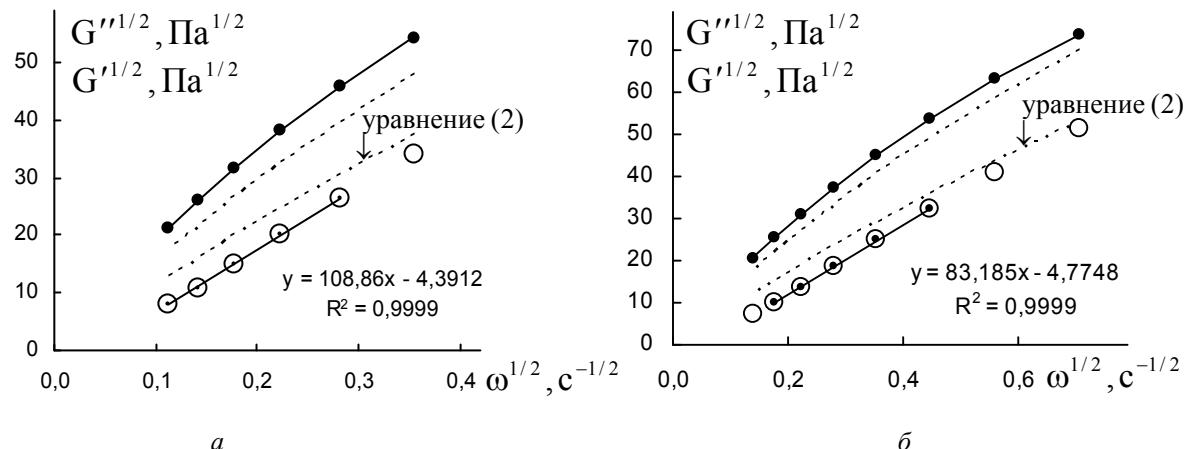


Рис. 8. Зависимость модуля накопления (кружки) и модуля потерь (точки) расплава полиэтилена HDB5 в корневых координатах в интервале низких частот:
a – при температуре 170 °C, *b* – при температуре 190 °C

Fig. 8. The dependence of the storage modulus (shown by circles) and loss modulus (shown by points) of the polyethylene melt HDB5 in the root coordinates in the low frequency interval:
a – at temperature 170 °C, *b* – at temperature 190 °C

Таблица 5. Коэффициенты уравнения (5) модуля накопления $G'(\omega)$ и коэффициент детерминации R^2 для расплава полиэтилена HDB5 при различных температурах

Table 5. The coefficients of the equations (5) of the storage modulus $G'(\omega)$ and the determination coefficient R^2 for the polyethylene melt HDB5 at different temperatures

$t, ^\circ\text{C}$	150	160	170	180	190
g_0''	147,80	126,11	108,86	94,07	83,19
$\Delta G'^{1/2}$	4,215	4,412	4,391	4,467	4,775
$\omega_0^{1/2}$	0,0285	0,0350	0,0403	0,0475	0,0574
R^2	0,9999	0,9990	0,9999	0,9998	0,9999

Коэффициент g_0'' уменьшается с ростом температуры. Температурная зависимость корня предельной частоты $\omega_0^{1/2}$ описывается уравнением $\omega_0^{1/2} = 76,796 \exp(-3339x)$, где $x = 1/T$, $R^2 = 0,9965$.

Для объяснения аномального поведения модуля накопления G' сделаем следующие предположения. В интервале низких частот влияние скорости сдвига $\dot{\gamma} = \omega \gamma_0 \cos \omega t$ на структуру достаточно мало. Поэтому разорвавшиеся зацепления между макромолекулами быстро восстанавливаются, позволяя сохранить постоянную упругость

при динамически равновесной структуре. В процессе сдвиговой деформации $\gamma = \gamma_0 \sin \omega t$ соответствующая часть напряжения сдвига τ_e уравновешивает упругие силы, вызванные деформацией связей между макромолекулами и внутри их. Допустим, что на величину упругой энергии «молекулярной пружины» влияет хаотическое тепловое движение макромолекул и их сегментов. Например, деформированный статистический клубок может возвращаться в исходное равновесное положение как за счет внутренних упругих сил, так и за счет хаотичного теплового движения сегментов.

В последнем случае запасенная за четверть периода упругая энергия $W_e = G' \gamma_0^2 / 2$ уменьшается. Это означает, что с ростом температуры уменьшается «коэффициент упругости молекулярной пружины» G' . Поэтому можно предположить, что коэффициент должен G' уменьшаться, а величина ω_0 должна увеличиваться с возрастанием хаотического теплового движения, т. е. с ростом температуры расплава, что следует из табл. 5.

Выводы

Распространение структурной реологической модели на полимерные системы возможно при аналогии между контактами частиц и зацеплениями макромолекул. Однако, прямое соответствие уравнений для стационарного течения и уравнений для сдвиговых колебаний возможно только при постоянном значении фактора смещения k , который связывает воздействие на систему скорости сдвига и частоты колебаний ($\dot{\gamma} = k\omega$).

Различный характер изменения структуры на разных интервалах частот (или скоростей сдвига) требует отдельного рассмотрения режимов течения при низких, средних и высоких частотах. Температурные зависимости коэффициентов реологических уравнений для вязкости и упругости полимерных расплавов согласуются с предсказаниями структурной реологической модели.

Необходимо также отметить, что само существование структурной реологической модели ставит вопрос об оценке тиксотропных свойств полимерных систем, например влияния механической предыстории образца и возможного гистерезиса кривой течения.

Список литературы / References

1. Кирсанов Е. А., Матвеенко В. Н. Неньютоновское течение дисперсных, полимерных и жидкокристаллических систем. Структурный подход. М. : Техносфера, 2016. 384 с. [Kirsanov E.A., Matveenko V.N. Non-Newtonian flow of dispersed, polymer and liquid crystal systems. Structural approach. Moscow : Technosphere, 2016, 384 p. (in Russ.)].
2. Kang Zhu. Thermorheology of Long Chain Branched Metallocene Polyethylene. A Thesis Degree of Master of Applied Science (Mechanical Engineering). Department of Mechanical and Industrial Engineering. Concordia University. Montreal, Quebec, Canada, 2003, 100 p.
3. Платэ Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М. : Химия, 1980. 304 с. [Plate N.A., Shibaev V.P. Comb-like polymers and liquid crystals. M. : Chemistry, 1980. 304 p. (in Russ.)].

Поступила в редакцию 22.08.2019 г.
Received 22 August 2019