

УДК 678.8

*Л.В. Черфас¹, А.Г. Гуняева¹, О.А. Комарова¹, Н.В. Антюфеева¹***АНАЛИЗ СРОКА ГОДНОСТИ НАНОМОДИФИЦИРОВАННОГО ПРЕПРЕГА ПРИ ХРАНЕНИИ ПО ЕГО РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-1-99-106

Проведена оценка влияния наномодификаторов (астраленов и терморасширенного графита) на сроки хранения при комнатной и пониженной температурах в промышленном холодильнике препрегов, изготовленных на основе углеродной равнопрочной ткани и полициануратного растворного связующего. В качестве основного метода для анализа выбран метод дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Получены экспериментальные кривые ДСК с подробным описанием реокинетического поведения анализируемых препрегов. По результатам анализа сделаны выводы о сроках хранения исследуемых наномодифицированных препрегов.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, нанокompозит, наномодификаторы, полициануратное полимерное связующее, жизнеспособность.

The experiments have been performed to assess the influence of nano-additives (astralens and thermo-expanded graphite) on the shelf life of prepregs made on basis of carbon full-strength fabric and polycyanurate mortar binder at a room and lower temperatures in an industrial refrigerator. Differential Scanning Calorimetry (DSC) was chosen as a basis of the analysis. The experimental DSC curves with detailed description of a reokinetic behavior of the analyzed prepregs were obtained. The conclusions of the shelf life for the investigated nano-modified prepregs were presented according to the results of the analysis.

Keywords: polymer composites, nanocomposite, nanomodifiers, polycyanurate polymer binder, viability.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Введение

Благодаря уникальным свойствам наноструктур, их использование при производстве полимерных композиционных материалов (ПКМ) позволяет получать все более легкие и прочные материалы с программируемыми характеристиками, снизить стоимость эксплуатации устройств, повысив их качество, а также создавать принципиально новые конструкционные и функциональные материалы, основанные на новых принципах и имеющие новую «архитектуру» (структуру) [1, 2]. Возникающие при этом задачи связаны, главным образом, с правильным подбором наномодификаторов различной природы, а также разработкой корректных технологий введения и средств контроля идентификации нанообъектов, обеспечивающих структурное и параметрическое превосходство модифицированных композитов над традиционными материалами [3]. Исследователи постоянно ищут такие способы получения нанокompозитов, которые позволили бы наиболее полно использовать необычные свойства наночастиц – малый размер, высокую поверхностную энергию и, соответственно, возможность ковалентного взаимодействия их поверхности с различными функциональными группами [4].

На данном этапе развития в современном мире способы получения ПКМ определяются в основном типом наполнителя и агрегатным состоянием полимера. Из-за большого количества дефектов в структуре полимеров их реальная прочность не превышает 100–200 МПа. В то же время прочность некоторых композитных наполнителей,

в частности высокомодульных углеродных волокон, достигает 4000–5000 МПа. Использование таких несомненных преимуществ углеродных волокон при совмещении с полимерным связующим позволило решить ряд новых технических задач в различных областях промышленности. Более того, при добавлении ряда наномодификаторов углеродного происхождения для армирования, появляется возможность получить новые углепластики, обладающие еще более высокими значениями своих основных положительных характеристик и не только, что позволяет существенно расширить области их рационального применения – от аэрокосмической отрасли и ракетостроения до производства спортивного инвентаря и товаров народного потребления [5, 6].

Очевидно, что создание угленанокомпозитов с уникальными характеристиками и их дальнейшее производство с развертыванием экономически выгодных, крупномасштабных производственных процессов требует применения исходного высококачественного сырья со стабильными заданными характеристиками.

Известно, что современное производство различных конструкций из ПКМ в значительной мере ориентируется на препреговую технологию изготовления изделий. Препрегом, в сущности, называется полуфабрикат композита, предварительно пропитанный полимерным связующим. Готовый препрег обычно представляет собой рулоны или пакеты ленточного калиброванного материала с разделительной пленкой между слоями. В таком виде препрег может храниться до нескольких месяцев в зависимости от условий хранения.

В процессе хранения физико-химические свойства препрега склонны изменяться под воздействием различных нагрузок (химических, физических, биологических). Результатом воздействия внешних факторов на полимерный препрег являются разрывы основной цепи макромолекулы, поперечных связей между ними, отрыв радикалов и их присоединение к молекулярной цепи и другие изменения [7]. Скорость протекания этих процессов зависит от молекулярного строения, наличия в связующем примесей и добавок, в особенности наномодификаторов. Активируя и интенсифицируя различные цепные реакции в полимере, наномодификаторы могут существенным образом повлиять на жизнеспособность препрега при хранении как в положительном, так и в негативном смысле. В особенности такое непредсказуемое поведение касается препрегов на основе связующего, отличного от эпоксидного, так как именно препреги на эпоксидном связующем в настоящее время являются наиболее изученными [8]. Поскольку данному вопросу, несмотря на многочисленные исследования в области разработки нанокпозиционных материалов [4, 9, 10], не было уделено должного внимания в научно-технической литературе, в данной работе предпринята попытка проанализировать влияние нанообъектов на срок годности наномодифицированных препрегов, изготовленных на связующем с происхождением, отличным от эпоксидного, с акцентом на их реокинетическое поведение.

Материалы и методы

Анализ проводился на образцах препрега электропроводящего покрытия на основе углеродной равнопрочной ткани саржевого плетения марки УТР300-3-280 и растворного теплостойкого наномодифицированного связующего марки ВСЦ-14 на основе цианового эфира [11]. В качестве объектов для модифицирования связующего использованы углеродный наноструктурированный материал (терморасширенный графит) и многослойные углеродные тороидальные наночастицы фуллероидного типа (астралены).

Терморасширенный графит отличается слоистой структурой, в которой атомы углерода в ароматических графитовых слоях связаны ковалентными связями, а между слоями – слабыми Ван-дер-Ваальсовыми силами. Получение наноструктурированного терморасширенного графита с рекордными показателями удельной поверхности (до 200 м²/г), насыпной плотности (0,7–0,8 кг/м³) и степени расширения вдоль тригональной оси «с» графитовой матрицы (до 700–800 раз) связано с проведением термического

удара интеркалированного графита. Материал характеризуется малой толщиной пачек графеновых слоев (20–70 нм) и большим количеством пор размером 2–5 нм. Обычный способ получения расширенного графита включает две основные стадии: длительную обработку кристаллического графита смесью сильных кислот и окислителей и «расширение» интеркалированного окисленного графита путем «термошока» – быстрого нагревания до 800–1000°C. На первой стадии происходит частичное окисление графита до так называемого оксида графита с одновременным проникновением кислот и окислителей в межслоевое пространство окисленного графита. На второй стадии за счет давления газов, образовавшихся при разложении кислот, происходит расщепление графита на сверхтонкие слои. Высокая степень расширения частиц и расщепления графеновых пачек способствует более прочному сцеплению при формовании материала и получению гибкого графитового материала с высокими показателями физико-механических свойств.

Наночастицы астралена изготавливают плазменно-дуговым синтезом с последующей физико-химической обработкой. Астралены производят в виде однородного порошка черно-серого цвета, содержание углерода в котором составляет 99,99%, с индивидуальными линейными размерами наночастиц 50–150 нм, насыпной плотностью 0,6–0,8 г/см³ и межслоевым расстоянием графеновых слоев ~0,342 нм. Астралены обладают анизотропией формы, высокой поверхностной энергией, электропроводностью и системой делокализации электронов, которая влияет на взаимодействие высокоэнергетической твердой фазы (наполнитель) и низкоэнергетической фазы (матрица). Это приводит к увеличению адгезионного взаимодействия фаз, снижению сопротивления в зазорах между проводящими твердыми фазами и повышению плотности вещества окружающей среды в приграничной области. Поле Ван-дер-Ваальсовых сил астраленов воздействует на все структурные неоднородности модифицируемых систем. Большие, легко поляризуемые сообщества делокализованных электронов, характерные для несимметричных объемных углеродных кластеров фуллероидного типа, придают астраленам способность находить «удобные» в термодинамическом смысле места. В структуре углепластиков эти места как раз представляют собой структурные дефекты (поры, нарушения сплошности, полости свободного объема). Связывание свободной энергии в таких местах способствует повышению термодинамической устойчивости системы, росту ее сопротивляемости внешнему силовому или термическому воздействию. Астралены могут также выполнять роль проводящих и армирующих элементов наноуровня, а также функцию физического стоппера микротрещин. Поскольку в процессе производства астралены подвергаются обработке в азотной и серной кислотах, их поверхности окисляются и активизируются. На них образуются функциональные группы, типичные для окисленного углерода: C—COOH, C—OH, C—O—C. Это придает им определенную химическую активность [10].

Наномодификаторы перед добавлением в связующее были обработаны в растворе ацетона методом диспергирования в ультразвуковой ванне.

Препрег электропроводящего покрытия после непосредственной пропитки ткани связующим выдержали при комнатной температуре 20±3°C от 3 до 10 дней до достижения нужных технологических свойств и, соответственно, готовности к дальнейшему формованию, а затем в герметично упакованном виде поместили в промышленный холодильный шкаф для хранения при температуре от -8 до +5°C.

В качестве основного метода для анализа срока годности наномодифицированных препрегов был принят метод дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), который широко применяется при исследовании кинетических процессов и физических переходов, происходящих внутри материалов и сопровождающихся либо выделением, либо поглощением тепла. Часто данные, полученные методом ДСК, используются для моделирования или коррекции температурно-временного режима процесса отверждения ПКМ [12], поскольку методом ДСК непосредственно контролируют изменение теплосодержания в материалах как функцию температуры, предоставляя по-

дробную информацию, пригодную для обеспечения качества композиционных материалов. В данной работе исследования проводили на калориметре швейцарской фирмы Mettler Toledo, снабженном программным обеспечением, в температурном интервале от -50 до 370°C при постоянной динамической скорости нагрева $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

Результаты и обсуждение

В реальных условиях производства выкладка монолитного изделия из листов препрега может занимать в среднем от одного дня до двух недель и более в зависимости от сложности конфигурации, поэтому до помещения препрега в промышленный холодильник представляло интерес определение возможности нахождения (хранения) препрегов при температуре помещения $20\pm 3^{\circ}\text{C}$. Выявлено, что срок годности для препрега на основе полициануратного связующего без введенных наномодификаторов (исходный) и препрега, модифицированного наночастицами астралена, составляет соответственно 4 и 3 недели, в отличие от препрега, содержащего частицы нанопорошка терморасширенного графита, модифицирование которого привело к значительному снижению его жизнеспособности до одной недели. Поскольку основными внешними факторами воздействия в этом случае считаются температура, влажность и кислород воздуха, можно предположить, что при хранении препрегов в стандартных условиях помещения произошла ускоренная окислительная и гидролитическая деструкция на воздухе с разрушением основных цепей макромолекул полимера с образованием макрорадикалов, углекислого газа и других низкомолекулярных соединений, которое повлекло за собой уменьшение молекулярной массы полимера и, соответственно, потерю требуемых технологических свойств препрега (отсутствие липкости, крайне низкая эластичность). С учетом того факта, что срок хранения для данного связующего составляет ~ 6 мес при комнатной температуре [11], вероятно, что большую роль в интенсификации процессов деструкции также играет определенная нестабильность переходного слоя на границе полимер/наполнитель [13] из-за наличия на углеродной ткани эпоксидного замазливателя. Следует также отметить, что наномодификаторы в данном случае также выступают катализатором разрушительных процессов, в особенности это касается наночастиц терморасширенного графита. Сравнение полученных исходных данных о поведении препрегов на основе полициануратных связующих при комнатной температуре в корреляции с данными, полученными во время хранения препрегов при пониженной температуре, необходимо для представления общей сути процессов, происходящих в препреге во время хранения.

На рис. 1 представлены экспериментальные кривые ДСК соответственно для образцов исходного препрега на основе полициануратного связующего без наномодификаторов, с добавлением наночастиц астралена и нанопорошка терморасширенного графита. Каждая термограмма получена через определенный промежуток времени хранения в промышленном холодильнике при температуре от -8 до $+5^{\circ}\text{C}$.

На приведенных термограммах можно наблюдать процессы отверждения полициануратного связующего в препреге, проявляющиеся в виде экзотермических тепловых эффектов в области температур порядка $120\text{--}320^{\circ}\text{C}$.

Судя по характеру кривых ДСК, температура начала реакции сшивания линейных макромолекул в полициануратной матрице и, соответственно, отверждения препрега с увеличением срока хранения незначительно снижается в исходном препреге (при хранении > 6 мес), не изменяется у препрега, содержащего наночастицы астралена, и заметно переходит в область более низких температур для препрега, содержащего нанопорошок терморасширенного графита, через 1 мес хранения.

Особое внимание обращает на себя необычная форма пика кривых с периодом замедления после характерного увеличения теплового потока до достижения максимальной температуры реакции отверждения. Наиболее ярко данный эффект выражен в препреге, содержащем нанопорошок терморасширенного графита, в то время как в препреге, содержащем наночастицы астралена, подобный эффект отсутствует и не-

большие его проявления можно наблюдать лишь при длительном сроке хранения препрега (более 4 мес). Полученные результаты наблюдения за динамикой изменения кривых ДСК полезно учитывать при корректировке и подборе режима формования нанокompозитов на основе полициануратных связующих.

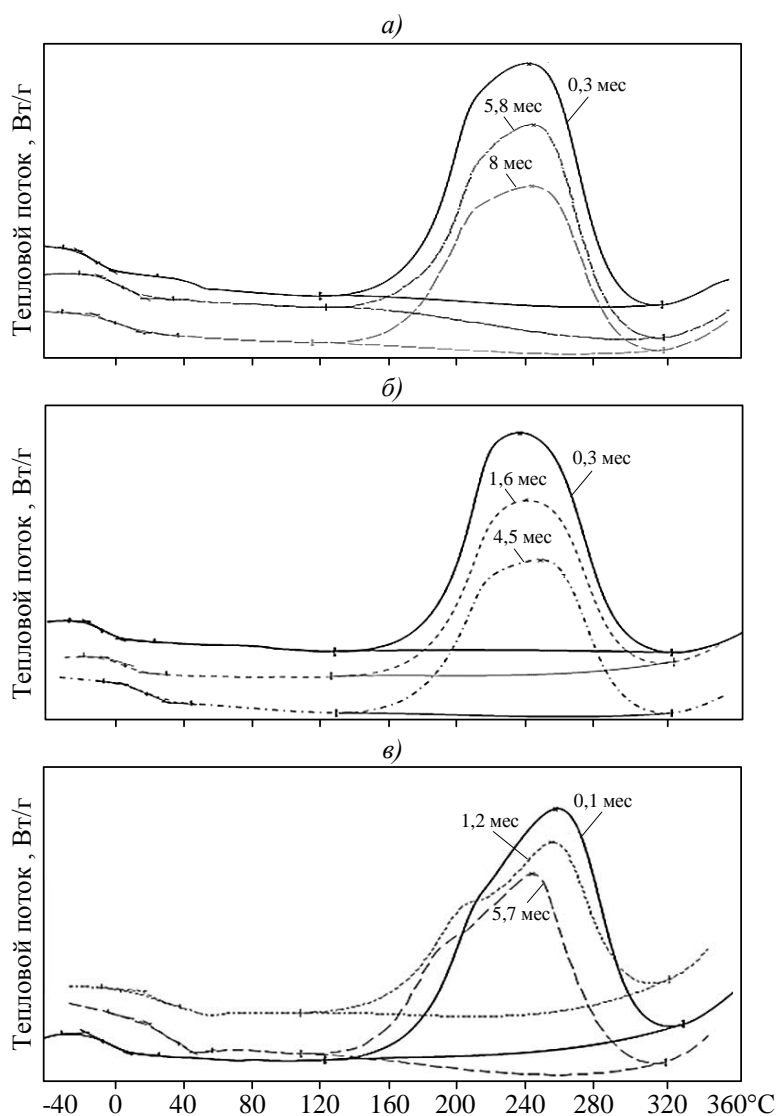


Рис. 1. Влияние продолжительности хранения в промышленном холодильнике на реакционную способность препрегов:

а – в исходном состоянии; *б* – модифицированного наночастицами астралена; *в* – модифицированного нанопорошком терморасширенного графита

По мере старения каждого из трех препрегов отмечается естественное снижение теплового эффекта реакции с увеличением продолжительности хранения. Результаты анализа ДСК, приведенные в таблице, показывают, что для исходного препрега без наномодификаторов и для препрега, содержащего наночастицы астралена, после четырех-пяти месяцев хранения тепловыделение снижается на величину ~20%, в то время как у препрега, содержащего нанопорошок терморасширенного графита, снижение теплового эффекта реакции достигает 30% уже после контрольной отметки хранения в 1 мес. С учетом изначально более низких значений интегральных тепловых эффектов реакции при добавлении наномодификаторов в препреги, ярко выраженный эффект снижения указывает на увеличение в объеме материала областей с существенно мень-

шей плотностью химических сшивок. Данное явление может быть объяснено неопределенным взаимодействием нанообъектов с основными составляющими связующего – триазиновыми циклами в узлах матрицы и модифицирующей добавкой на основе олигомера другой природы. При этом наночастицы графита снова выступают ускорителями реакций и усиливают и без того ярко выраженную склонность препрегов на основе полициануратных связующих к кристаллизации.

Параметры протекания реакции отверждения препрега на основе углеродной ткани УТР300-3-280 и связующего ВСЦ-14 в исходном состоянии и с добавлением наномодификаторов

Продолжительность хранения, мес	Тепловой эффект при отверждении препрега dQ/dt , Дж/г	Температура, °С		
		начала активной реакции	максимума реакции	стеклования
Препрег без наномодификаторов				
0,3	186,2	183,2	233	-21,2
5,8	143,9	202,5	209,4	-6,7
7,6	119,4	171	206,6	+2,4
8	116,8	171	206,3	+2,5
Препрег, содержащий наночастицы астралена				
0,4	165,6	175,3	250,1	-16,4
1,6	153,4	172,6	250,9	-11,3
2	152,5	171,8	248,6	-10,7
4	145,8	170,9	245,7	-5,1
4,5	137,1	170,5	243,1	+1
Препрег, содержащий терморасширенный графит				
0,1	131,7	201,3	248,6	-15,9
1,2	91,6	161,6	248,4	+14,1
5,7	89,3	151,3	237,6	+22,8

Выявлено, что введение наномодификаторов обоих видов приводит к смещению температур максимальной скорости отверждения (T_{max}) в область более высоких температур. При естественном ступенчатом снижении температуры T_{max} с течением времени, их сравнение при хранении в течение 5 мес показывает, что у препрегов с наномодификаторами она остается больше на 15%.

Температура начала активной реакции отверждения (T_0), значения которой были определены по точке пересечения касательной, проведенной к левой восходящей стороне экзотермического пика с продолжением линейного участка базовой линии [14], у всех препрегов с течением времени снижается постепенно, без резких спадов. Первоначальные значения T_0 у исходного препрега и препрега, содержащего наночастицы астралена, находятся на одном уровне, в отличие от препрега, содержащего нанопорошок терморасширенного графита, активное отверждение у которого начинается позже, несмотря на одновременное начало реакций у всех «свежеприготовленных» препрегов. Но по истечении определенного срока хранения графит, как и во всех остальных случаях, способствует резкому ускорению снижения температуры T_0 , проявляя свое каталитическое или ингибирующее влияние на реакцию.

Для анализа срока хранения препрега особый интерес представляют данные о температуре его стеклования. Переход в стеклообразное состояние полимерного связующего в препреге является температуроиндуцированным изменением в связующем материале от стекловидного к каучукоподобному состоянию – при нагревании, или от каучукоподобного к стекловидному – при охлаждении. Во время перехода в стеклообразное состояние изменение значений жесткости связующего может составлять два-три порядка из-за наступления или сокращения в широких пределах молекулярной мобильности в полимерных цепях. Температура, при которой наступает переход в стеклообразное состояние, является функцией молекулярной «архитектуры» (структуры) и

плотности сшивания полимерных цепей и, соответственно, косвенным показателем готовности препрега к работе, сохранения его технологических свойств с течением времени при изготовлении заданной конструкции.

На рис. 2 представлены кривые для сравнения характера изменения температуры стеклования (T_c) у исходного препрега и препрегов с введенными наномодификаторами с течением времени. Введение наномодификаторов в «свежеприготовленный» препрег приводит к увеличению его температуры стеклования. При дальнейшем хранении препрегов в холодильнике скорость повышения температуры T_c при добавлении наночастиц астралена и тем более нанопорошка терморасширенного графита значительно превосходит скорость роста температуры T_c у исходного препрега. Характер изменения температуры T_c в данном случае подчеркивает влияние наночастиц астралена и в особенности терморасширенного графита как высокоактивных катализаторов протекания реакций в препреге.

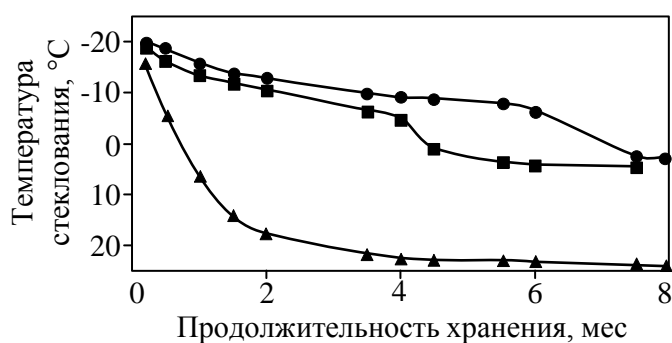


Рис. 2. Зависимость температуры стеклования от продолжительности хранения в промышленном холодильнике препрегов в исходном состоянии (●), модифицированного наночастицами астралена (■) и терморасширенного графита (▲)

При оценке технологических показателей препрегов выявлено, что наиболее оптимальным диапазоном температур T_c для всех препрегов можно считать значения – от -15 до +2°C. При значениях температуры T_c ниже данного диапазона препрег может обладать чрезмерной липкостью, а при значениях выше – связующее в препреге близко к хрупкому состоянию и дальнейшему осыпанию [15].

Заключение

По совокупности всех рассмотренных факторов получены данные по срокам хранения для исследуемых препрегов электропроводящего покрытия при хранении в промышленном холодильнике: для исходного препрега – до 8 мес, для препрега, содержащего наночастицы астралена, – до 5 мес, для препрега, содержащего нанопорошок терморасширенного графита, – не более 1 мес.

Таким образом, поведение препрегов в качественном отношении при хранении в холодильнике схоже с результатами, полученными при хранении при комнатной температуре. Хранение при пониженной температуре в промышленном холодильнике способствует замедлению химических процессов разрушения макромолекул и увеличивает индукционный период, предшествующий началу изменения заданных свойств исходного препрега и препрега, содержащего наночастицы астралена, в 7–8 раз, а препрега, содержащего нанопорошок терморасширенного графита, – в 4 раза.

Следует отметить, что добавление в исходный препрег наночастиц астралена не приводит к значительному изменению его реокинетического поведения в отличие от добавления нанопорошка терморасширенного графита. Соответственно, в условиях промышленного производства с учетом длительности технологического процесса рекомендуется препреги, содержащие наноструктурированный материал терморасширенного графита, хранить в морозильной камере при температуре ниже -8°C.

Полученные результаты требуют дальнейшего осмысления в направлении изучения морфологии взаимодействия объекта наномодифицирования (основные функциональные группы полициануратной матрицы и межфазная граница раздела с волокном) с наномодификаторами. Для уменьшения и возможного предотвращения изменения свойств препрегов с введенными наномодификаторами под действием различных факторов с течением времени целесообразно также тщательное изучение вопросов обработки поверхности нанообъектов подходящими функциональными группами для образования большего количества связей между основными активными группами и увеличения физических узлов сетки зацепления; равномерного распределения наномодификаторов по всему объему препрега с закреплением стабильной структуры межфазного слоя на границе полициануратное связующее/углеродная ткань.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33.
2. Каблов Е.Н. России нужны материалы нового поколения // *Редкие земли*. 2014. №3. С. 8–13.
3. Каблов Е.Н., Гуняев Г.М. Наноматериалы – прорыв в материаловедение микромира / В сб.: 75 лет. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2007: юбилейный науч.-технич. сб. М.: ВИАМ. 2007. С. 225–232.
4. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов // *Российские нанотехнологии*. 2013. №3–4. С. 24–42.
5. Алексашин В.М., Гуняев Г.М., Каблов Е.Н., Ильченко С.И., Пономарев А.Н. Перспективы применения углеродных наноматериалов в авиационном машиностроении // В сб. докл. 2-й Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». 2003.
6. Чурсова Л.В., Ким М.А., Панина Н.Н., Швецов Е.П. Наномодифицированное эпоксидное связующее для строительной индустрии // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №1. С. 40–47.
7. Бобович Б.Б. Полимерные конструкционные материалы (структура, свойства, применение). М.: ФОРУМ ИНФРА-М, 2014. 400 с.
8. Гуняева А.Г. Наномодифицированные препреги эпоксидных углепластиков / В сб. тез. докл. «Научные труды XXXVIII Гагаринских чтений». М.: МАТИ, 2012. Т.1. С. 28–30.
9. Гуняев Г.М., Каблов Е.Н., Алексашин В.М. Модифицирование конструкционных углепластиков углеродными наночастицами // *Российский химический журнал*. 2010. Т. LIV. №1. С. 5–11.
10. Гуняев Г.М., Чурсова Л.В., Комарова О.А., Гуняева А.Г. Конструкционные углепластики, модифицированные наночастицами // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 277–286.
11. Бабин А.Н. Связующие для полимерных композиционных материалов нового поколения // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2013. №4. Ст. 11. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 07.07.2015).
12. Коваленко А.В. Исследование свойств связующего для формования изделий методом пропитки под давлением // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2015. №1. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 07.07.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-1-6-6.
13. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. I. Механизмы старения // *Деформация и разрушение материалов*. 2010. №11. С. 19–27.
14. Антюфеева Н.В., Комарова О.А., Павловский К.А., Алексашин В.М. Опыт применения калориметрического контроля реакционной способности препрега КМУ-11тр // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2014. №2. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 07.07.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-2-6-6.
15. Алексашин В.М., Александрова Л.Б., Матвеева Н.В., Машинская Г.П. Применение термического анализа для контроля технологических свойств термореактивных препрегов конструкционных композиционных материалов // *Авиационная промышленность*. 1997. №5–6. С. 38–43.