

УДК 678.664:685.34.08

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ КАК ОСНОВА РЕЦИКЛИНГОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

А. А. ТИМОФЕЕНКО, В. М. ШАПОВАЛОВ

Государственное научное учреждение «Институт механики металлополимерных систем имени В. А. Белого Национальной академии наук Беларуси», г. Гомель

Подчеркнута актуальность поиска новых рецептурно-технологических решений в области рециклинга вторичных полиуретанов. Обоснована необходимость физического и физико-химического модифицирования полимеров, рассмотрены варианты классификации методов модифицирования, проанализирована номенклатура модифицирующих добавок. Введение во вторичный полиуретан дисперсных частиц обеспечивает улучшение физико-механических характеристик материала на 5–40 %. Выдвинута гипотеза о том, что при совмещении с полимером функциональных добавок разной природы и структурной организации создается возможность комбинированной реализации их физико-химической активности, структурирования полимерных и неорганических фаз на разных масштабных уровнях, формирования многоуровневой многокомпонентной системы и одновременного действия нескольких механизмов улучшения и (или) компенсации ухудшения свойств вторичных полимеров. Сформулирован комплекс задач по оптимизации рецептурно-технологических решений в области рециклинга смесей вторичных полиуретанов и методов их модифицирования.

Ключевые слова: полиуретаны, отходы, рециклинг, композиционные материалы, целевые модифицирующие добавки.

MODIFICATION OF SECONDARY POLYURETHANES AS A BASE RECYCLING TECHNOLOGIES

A. A. TIMOFEENKO, V. M. SHAPOVALOV

State Scientific Institution "Metal-Polymer Research Institute of National Academy of Sciences of Belarus", Gomel

The article presents the relevance of the search for new recipe solutions in the field of recycling secondary polyurethanes. The need for physical and physicochemical modification of polymers is justified, options for classification of modification methods are considered, the nomenclature of modifying additives is analyzed. Introduction of dispersed particles into secondary polyurethane provides improvement of physical and mechanical characteristics of material by 5–40%. The hypothesis put forward that when functional additives of different nature and structural organization are combined with the polymer, it is possible to combine their physicochemical activity, structure polymer and inorganic phases at different scale levels, form a multilevel multi-component system and simultaneously act several mechanisms of improvement and (or) compensation for deterioration of properties of secondary polymers. A set of tasks on optimization of recipe-technological solutions in the field of recycling of mixtures of secondary polyurethanes and methods of their modification is formulated.

Keywords: polyurethanes, wastes, recycling, composite materials, target modifying additives.

Введение

В Беларуси ввиду отсутствия специализированных предприятий утилизация отходов полиуретанов (ПУ) обычно возлагается на производителя соответствующей продукции. Наибольший объем образующихся отходов приходится на полимерные материалы, применяемые для низа обуви. Существенной технологической проблемой при изготовлении деталей низа обуви является образование выпрессовок, лит-

ников, сливов, облоя и бракованных подошв, на что уходит до 5–10 % объема пенополиуретана (ППУ) в зависимости от условий производства, причем уменьшить эту долю практически невозможно [1]. К настоящему времени накоплен определенный опыт в переработке отходов обувных ППУ термомеханическим методом [2], [3]. Установлено, что в процессе гранулирования отходов ППУ происходит уплотнение материала, облегчается его дальнейшая переработка, усредняются характеристики вторичного сырья, в результате чего получают материал, который можно перерабатывать на стандартном оборудовании [4]–[8]. При гранулировании получают более однородные по свойствам материалы, значения которых соответствуют материалам, традиционно используемым в обувном производстве. В то же время, несмотря на ряд достижений в области рециклинга полиуретанов, существует комплекс факторов, осложняющих поиск оптимальных рецептурно-технологических решений:

- преимущественное образование на обувных предприятиях смешанных отходов ПУ, разделение которых крайне сложно и не всегда экономически целесообразно;
- значительные отличия в физико-механических, реологических и физико-химических свойствах разных видов ПУ;
- специфика ПУ как особого класса полимеров с реакционноспособными функциональными группами;
- наличие вовторичных ППУ пор и (иногда) следовых количеств неразложившихся агентов-порообразователей, затрудняющих переработку;
- формирование в структуре вторичных ПУ продуктов термоокислительной и трибохимической деструкции, в значительной степени ухудшающих реологические свойства;
- наличие естественного предела повторной технологической переработки любых типов ПУ.

Таким образом, актуален поиск новых рецептурно-технологических решений в области рециклинга ПУ.

Основная часть

Перспективным вариантом рециклинга ПУ представляется использование целевых модифицирующих добавок, которые могли бы как компенсировать ухудшение свойств вторичного полимера, так и придать композициям новые характеристики, обеспечивающие возможность изготовления из них конкурентоспособных изделий [9]–[12]. Необходимость физического и физико-химического модифицирования полимеров обусловлена несколькими основными причинами [13]:

- необходимостью придания промышленным маркам полимеров улучшенных эксплуатационных и технологических характеристик;
- дефектностью химической и надмолекулярной структуры некоторых полимеров, обусловленной неоднозначным протеканием процессов их синтеза, в результате которого в реальном полимере появляются нарушения регулярности структуры – разветвления, ненасыщенные группы, пространственная неоднородность и др., оказывающие существенное и чаще всего негативное влияние на весь комплекс его свойств;
- возможностью достижения значительного экономического эффекта при введении недорогих целевых добавок, которые иногда могут удешевить стоимость композиционного материала и упростить технологию изготовления изделий;
- возможностью восстановления или изменения свойств отработанных изделий, обеспечивающих их повторное использование (рециклинг);
- необходимостью защиты окружающей среды;
- ограниченной доступной номенклатурой некоторых полимеров, в частности, ПУ.

Известные способы модифицирования полимеров можно классифицировать по нескольким основным признакам [14], [15], как представлено на рис. 1. По характеру протекающих в композиционной системе процессов модифицирование полимеров можно разделить на две большие группы: физическое и физико-химическое. Принято считать, что физико-химическое модифицирование – «направленное изменение структуры и свойств полимеров при введении в состав макромолекул малого количества фрагментов иной природы» [16]. В широком толковании под физико-химическим модифицированием полимеров можно понимать направленное изменение структуры и свойств полимеров, обусловленное изменением макромолекулярной структуры. Многочисленные способы такого модифицирования можно разделить на одностадийные (непосредственные) и двухстадийные (опосредованные) с предварительным активированием макромолекул или последствием.

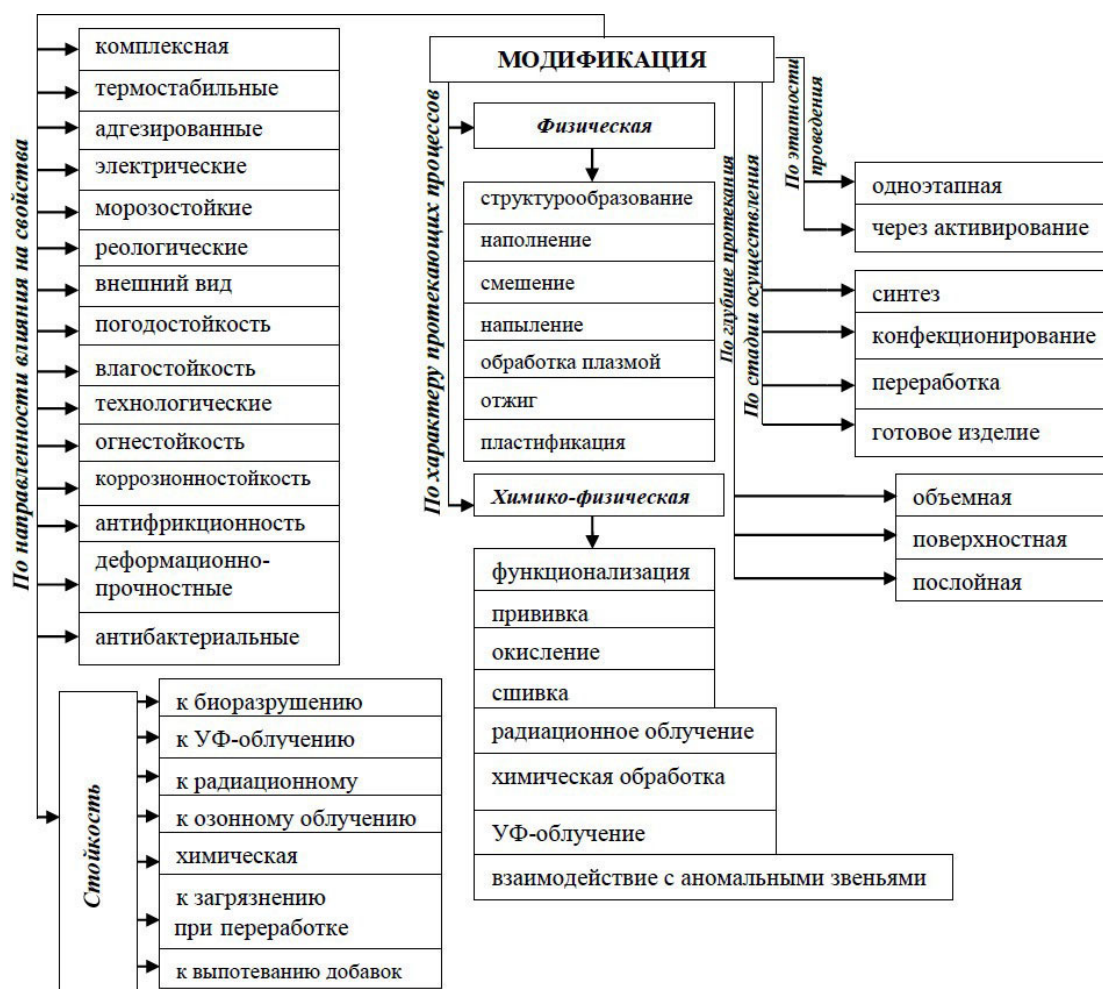


Рис. 1. Классификация способов модифицирования полимеров

В свою очередь, физическое (структурное) модифицирование – «направленное изменение физических (прежде всего механических) свойств полимеров, осуществляемое преобразованием их надмолекулярной структуры под влиянием различных физических воздействий: изменением температурно-временного режима структурообразования твердого полимерного тела из расплава; изменением природы растворителя и режима его удаления при образовании из растворов полимеров покрытий, пленок и волокон; введением в полимер малых количеств других веществ, влияющих на кинетику образования и морфологию надмолекулярной структуры» [16].

Путем целевого модифицирования достигается направленное изменение и регулирование физической структуры кристаллических полимеров путем пластификации, введения искусственных зародышеобразователей, механического воздействия, что в совокупности служит эффективным способом повышения термостабильности, физико-механических и других показателей вновь формируемых полимерных композиций.

К числу основных проблем, возникающих при организации и проведении структурного модифицирования полимеров, можно отнести:

- энергоемкость технологического процесса;
- необходимость введения новой стадии обработки продукта для преобразования уже сложившейся надмолекулярной структуры материала путем механических воздействий;
- использование дополнительных реагентов для получения возможности управления условиями испарения растворителя или осаждения из раствора полимера при получении изделий с заданной структурой.

Модифицирование полимеров может осуществляться на разных стадиях – синтеза, переработки и даже эксплуатации.

Модифицирование можно также классифицировать по направленности влияния на свойства, которые можно существенно и селективно изменять в широком диапазоне: термостабильность, морозостойкость, электрические, адгезионные, реологические характеристики, стойкость к УФ-облучению, стойкость к биоразрушению, внешний вид, коррозионностойкость, влагостойкость, огнестойкость, стойкость к радиационному облучению, технологичность, антифрикционные, химическая стабильность и др. Несмотря на множество способов модифицирования полимеров, в настоящее время практически не существует таких, которые обеспечивали бы гарантированное комплексное улучшение свойств композиций. Исходя из преимущественно термофлуктуационного характера разрушения полимеров, логично предположить, что к комплексному улучшению свойств могут привести любые способы модифицирования, ведущие к залечиванию дефектов различной природы и изменению характера разрушения [13], [14].

Модифицирующие добавки для полиуретанов

Поскольку ПУ в процессе первичной переработки и эксплуатации претерпевают значительные физико-химические изменения, их компенсация является важной задачей, которую можно решить на базе создания новых рецептурно-технологических решений путем введения в композицию модифицирующих добавок и наполнителей.

Для регулирования свойств вторичных ПУ и придания им новых характеристик применяют модифицирующие добавки, наполнители или стабилизаторы с пластификаторами.

Значительное изменение имеющихся у материала свойств и придание ему новых характеристик возможно за счет введения так называемых модифицирующих добавок, которые наряду с эксплуатационными изменяют и технологические свойства, облегчая переработку материала в изделие при снижении производственных затрат.

Добавками, которые в наибольшей степени изменяют свойства полимерного связующего, являются наполнители. Кроме того, наполнители в отличие от других добавок не образуют со связующим однородного материала, а распределяются в нем в виде обособленных частей отдельной фазы. Наполнители могут быть твердыми, жидкими или газообразными [17], [18].

В большинстве случаев применяют твердые неорганические и органические наполнители, которые разделяют на три группы: порошкообразные (дисперсные), волокнистые и листовые.

Порошкообразные дисперсные наполнители являются самыми распространенными. Размер частиц дисперсного наполнителя изменяется в широких пределах – от 2 до 300 мкм, но обычно не превышает 40 мкм, а для нанокomпозитов используются частицы размером менее 1 мкм. Содержание дисперсных добавок и наполнителей в полимерных композиционных материалах меняется в широких пределах [19].

К числу важнейших требований, предъявляемых к дисперсным наполнителям, относятся способность совмещаться с полимером или диспергироваться в нем, хорошая смачиваемость расплавом или раствором полимера, отсутствие склонности к агломерации частиц, однородность их размера, а также низкая влажность (как правило, необходима сушка) [19], [20].

Дисперсные наполнители можно разделить на инертные, которые не оказывают влияния на свойства матрицы и вводятся в ее состав для удешевления композиции, и активные. Активность наполнителя может быть повышена модифицированием его поверхности соединениями, придающими ему или связующему дополнительные свойства или оптимизирующими их характеристики [19]. Например, для улучшения реологических свойств и смачивания поверхность мела часто обрабатывают стеариновой кислотой, стеаратом кальция или аппретами, что способствует лучшему распределению частиц мела в матрице полимера.

Таким образом, при определенных условиях практически любой дисперсный наполнитель может стать активным. При получении композиционных материалов могут одновременно использоваться инертные и активные наполнители. К наиболее распространенным дисперсным наполнителям относятся минеральные, органические и металлические.

Минеральные наполнители применяют в первую очередь для снижения усадки, остаточных напряжений и склонности к растрескиванию, а также повышения прочностных характеристик [21], [22]. Они также придают жесткость и огнестойкость. Каждый из наполнителей имеет свои особенности.

Карбонат кальция (мел) – один из наиболее дешевых и распространенных видов дисперсных наполнителей. К преимуществам этого наполнителя относится белый цвет, низкая твердость, широкий интервал возможного размера частиц, стабильность свойств в широком интервале температур. Для улучшения реологических свойств и смачивания поверхность мела часто обрабатывают стеариновой кислотой, стеаратом кальция или аппретами, что способствует также лучшему распределению частиц мела в матрице полимера [19], [20].

Каолин способствует значительному повышению вязкости, а также повышает модуль упругости, улучшает электрические свойства и увеличивает влагостойкость. Каолин плохо диспергируется в большинстве полимеров и в основном применяется для полиэфирных связующих, армированных волокнами.

Тальк отличается низкой абразивностью, придает композитам повышенную жесткость и в отличие от других дисперсных наполнителей не снижает ударную вязкость. Тальк чаще всего используется для наполнения полипропилена.

Кварц используется в разных модификациях (*кварцевая мука, аэросил, плавленый кварц, микрокристаллический кварц и осажденный диоксид кремния*), отличающихся различной степенью кристалличности, абразивностью, удельной поверхностью и диспергируемостью в полимерах [23]. Наряду с уменьшением усадки все кварцевые наполнители способствуют повышению прочности и широко применяются для наполнения термопластов и реактопластов.

К числу наиболее распространенных порошкообразных наполнителей органического происхождения относится *древесная мука* и *углеродные материалы (сажа, графит, кокс)*.

Для получения *древесной муки* используется мягкая древесина (в основном сосна и канадская пихта) или твердая древесина (ясень или клен). Древесную муку сочетают с минеральными наполнителями. Отличается низкой абразивностью, повышает модуль упругости при изгибе и значительно повышает вязкость.

Наряду с *древесной мукой* применяются такие органические дисперсные наполнители, как молотая скорлупа орехов, измельченная лузга подсолнечника, рисовая шелуха, кукурузные початки, стебли сахарного тростника и другие виды отходов сельского хозяйства. Их использование в первую очередь обусловлено низкой стоимостью и возможностью получения биоразлагаемых полимерных материалов [20].

Из *углеродсодержащих материалов* в качестве дисперсных наполнителей пластмасс большое место занимает *сажа* (технический углерод). Важнейшими характеристиками, определяющими область применения сажи и их эффективность, являются интенсивность черного цвета (обратно пропорциональная размеру частиц) и структурность (способность образовывать цепочные структуры). Сажа может также выполнять функцию светостабилизатора, защищая полимер от УФ-излучения. Кроме того, важной функцией сажи является придание электропроводящих свойств, способствующих стеканию статического электрического разряда. Оптимальное сочетание свойств достигается соответствующим выбором сажи, ее концентрации и правильным диспергированием.

Волокнистые наполнители по разнообразию ассортимента существенно уступают дисперсным. Наиболее распространенными среди них являются стекловолокна, углеволокна, хлопчатобумажные и синтетические волокна, а также отходы их производства. Волокнистые наполнители применяются в виде нитей или жгутов (несколько скрученных волокон, называемых также ровингом). Наиболее распространены волокна диаметром 5–100 мкм, круглого и профильного сечений. В основном выпускаются волокна круглого сечения диаметром 8–20 мкм [20], [24].

Волокна также называют армирующими наполнителями, так как их основная задача – повышение прочностных характеристик, в первую очередь прочности на изгиб и ударной вязкости [24]. При этом длина волокна выбирается в зависимости от материала матрицы и способа переработки материала в изделие. Волокна длиной менее 1–2 мм применяют в заливочных отверждаемых компаундах, короткие волокна (3–12 мм) используются для получения конструкционных литевых и экструзионных термопластичных полимерных композитов, длинные волокна (15–70 мм) – для получения пресс-материалов на основе композиций реактопластов. Так называемые непрерывные волокна большой длины используют для создания высокопрочных и высокомодульных конструкционных композитов.

Исходя из вышеизложенного, можно сделать вывод, что использование вторичных полимерных материалов и поиск перспективных экономичных наполнителей для создания новых композиционных материалов является актуальным. Также перспективным представляется введение целевых добавок, которые могли бы как компенсировать ухудшение свойств вторичного ПУ, так и придать композициям новые характеристики, обеспечивающие возможность изготовления из них конкурентоспособных технически ценных изделий [25].

Предварительно проведенные исследования показали перспективность выбранного направления. Так, введение во вторичный ПУ дисперсных частиц обеспечило улучшение физико-механических характеристик материала на 5–40 % [25], [26]. При этом сочетание различных наполнителей создает условия для улучшения прочностных свойств вследствие формирования в композиционной системе упорядоченной структуры. Таким образом, по результатам проведенного анализа можно сделать

вывод о том, что модифицирование вторичного ПУ наиболее целесообразно проводить с применением комбинации добавок различной дисперсности, отличающихся друг от друга как физико-химической активностью, так и взаимной совместимостью. Имеются основания полагать, что это кажущееся несоответствие на практике можно трансформировать в положительный фактор, и выдвинута гипотеза о том, что при совмещении с полимером функциональных добавок разной природы и структурной организации может возникнуть своеобразная и даже уникальная ситуация, заключающаяся:

- в создании возможности комбинированной реализации физико-химической активности целевых добавок;
- в структурировании различных полимерных и неорганических фаз на разных масштабных уровнях;
- в формировании вследствие произошедшего структурирования многоуровневой многокомпонентной системы со специфической, отличной от исходного полимера внутренней архитектурой;
- в одновременной реализации нескольких механизмов улучшения и (или) компенсации ухудшения свойств вторичных полимеров.

Композит, в котором удастся целенаправленно реализовать указанные факторы, приобретает свойства «гибридного материала». Перспектива рециклинга вторичного ПУ усматривается именно в создании таких гибридных композитов, в которых реализована возможность целевого рецептурно-технологического управления показателями свойств.

Заключение

На основании вышеизложенного разработка и оптимизация рецептурно-технологических решений в области рециклинга смесей вторичных ПУ и методов их модифицирования с помощью функциональных добавок представляется перспективным направлением в композиционном материаловедении. Для его реализации необходимо решить следующие задачи:

- исследовать структуру и свойства вторичных ПУ и их механических смесей;
- обосновать выбор модифицирующих добавок для получения на основе смесей вторичных ПУ композиционных материалов, в которых достигается улучшение уровня свойств, включая повышенную износостойкость;
- обосновать и реализовать технологическую схему формирования композиционных материалов на основе смесей вторичных ПУ;
- исследовать комплекс свойств композиционных материалов на основе смесей вторичных ПУ;
- установить закономерности воздействия продуктов частичной деструкции ПУ на совместимость функциональных компонентов композитов;
- составить рекомендации по применению разработанных композиционных материалов в изделиях бытового и технического назначения, включая продукцию обувной промышленности.

Широкое внедрение вторичной переработки ПУ на предприятиях обувной промышленности может решить основную проблему, связанную с использованием этого материала. Разработка композиционных материалов на основе вторичных ПУ позволит расширить сырьевую базу, сэкономить денежные и трудовые ресурсы, так как даст возможность снизить потребность в первичных материалах.

Литература

1. Радюк, А. Н. Состав, свойства и оценка качества материалов на основе вторичного пенополиуретана для подошв обуви : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.19.01 / А. Н. Радюк ; Витеб. гос. технол. ун-т. – Витебск, 2021. – 24 с.
2. Буркин, А. Н. Обувные материалы из отходов пенополиуретанов : монография / А. Н. Буркин [и др.]. – Витебск, 2001. – 173 с.
3. Переработка твердых отходов обувных предприятий г. Витебска : монография / А. Н. Буркин [и др.]. – Витебск, 2000. – 118 с.
4. Способ переработки отходов пенополиуретана : пат. ВУ 6172 / А. Н. Буркин, К. С. Матвеев. – Опубл. 30.06.04.
5. Способ переработки отходов жестких полиуретанов : пат. ВУ 16053 / К. С. Матвеев, В. В. Пятов, А. К. Новиков, Е. А. Егорова, Г. Н. Солтовец, А. К. Матвеев. – Опубл. 28.02.12.
6. Способ переработки отходов интегральных полиуретанов : пат. ВУ 19698 / А. К. Матвеев, К. С. Матвеев, А. К. Новиков, Е. А. Ковальчук, А. С. Логунова. – Опубл. 30.06.14.
7. Экструдер для переработки отходов пенополиуретана : пат. ВУ 170 / А. Н. Буркин, К. С. Матвеев, В. В. Савицкий, А. К. Новиков, О. В. Стайнов. – Опубл. 30.09.00.
8. Композиционный материал для изготовления деталей обуви : пат. ВУ 7135 / А. Н. Буркин, О. И. Трофименко, К. С. Матвеев. – Опубл. 30.06.02.
9. Отходы полиуретанов: проблемы и перспективы рециклинга / А. А. Тимофеенко [и др.] // Нефтехимия – 2019 : материалы II Междунар. науч.-техн. и инвестиц. форума по хим. технологиям и нефтегазопереработке, Минск, 16–18 окт. 2019 г. – Минск : БГТУ, 2019. – С. 172–175.
10. Перспективные материалы для деталей низа обуви / В. М. Шаповалов [и др.] // Полимерные композиты и трибология (ПОЛИКОМТРИБ – 2017) : тез. докл. Междунар. науч. конф., Гомель, 27–30 июня 2017 г. – Гомель, 2017. – С. 106.
11. Тимофеенко, А. А. Композиционные материалы на основе отходов полиуретанов / А. А. Тимофеенко, А. Н. Радюк // Полимерные композиты и трибология (ПОЛИКОМТРИБ – 2019) : тез. докл. Междунар. науч. конф., Гомель, 25–28 июня 2019 г. – Гомель, 2019. – С. 120.
12. Перспективы модифицирования вторичных полиуретанов и их смесей / А. А. Тимофеенко [и др.] // Проблемы и инновационные решения в химической технологии ПИРХТ – 2019 : материалы Всерос. конф. с междунар. участием / Воронеж. гос. ун-т инженер. технологий. – Воронеж : ВГУИТ, 2019. – С. 233–234.
13. Кочнев, А. М. Модификация полимеров : монография / А. М. Кочнев, С. С. Галибеев // Казан. гос. технол. ун-т. – Казань, 2008. – 533 с.
14. Пугачева, И. Н. Научно-технологические принципы применения многофункциональных добавок из вторичных полимерных материалов в производстве эмульсионных каучуков : дис. ... д-ра техн. наук : 05.17.06 / И. Н. Пугачева. – Воронеж, 2015. – 399 л.
15. Кочнев, А. М. О классификации способов модификации полиолефинов / А. М. Кочнев, К. Г. Четвериков, С. С. Галибеев // Деп. рукоп. № 993-В99 от 31.03.99.
16. Энциклопедия полимеров. – М. : Сов. энцикл., 1974. – Т. 2. – С. 269–275.

17. Наполнители для модификации современных полимерных композиционных материалов / А. С. Колосова [и др.] // *Фундамент. исслед.* – 2017. – № 10-3. – С. 459–465.
18. Бондалетова, Л. И. Полимерные композиционные материалы : учеб. пособие / Л. И. Бондалетова, В. Г. Бондалетов. – Томск : Изд-во Том. политехн. ун-та, 2013. – Ч. 1. – 118 с.
19. Современные композиционные материалы на основе полимерной матрицы / О. В. Ершова [и др.] // *Международ. журн. приклад. и фундамент. исслед.* – 2015. – № 4-1. – С. 14–18.
20. Классификация и виды наполнителей / SammaS – Сам мастер! Все о стекломатериалах. – Режим доступа: <http://sammars.ru/spravochnik-materialov/napolniteli/klassifikatsiya-i-vidy.html>. – Дата доступа: 26.05.2017.
21. Минеральные дисперсные наполнители полимеров. – 2016. – Режим доступа: <http://spb-sovtrans.ru/polimernye-kompozicii/917-mineralnye-dispersnye-napolniteli-polimerov.html>. – Дата доступа: 26.05.2019.
22. Мельниченко, М. А. Влияние состава наполнителей на свойства полимерных композиционных материалов / М. А. Мельниченко, О. В. Ершова, Л. В. Чупрова // *Молодой ученый.* – 2015. – № 16. – С. 199–202.
23. Тимошенко, В. В. Композиционные материалы на основе вторичных полиолефинов и ультрадисперсного диоксида кремния для длинномерных машиностроительных изделий : дис. ... канд. техн. наук : 05.16.09 / В. В. Тимошенко. – Гомель, 2011. – 127 л.
24. Экспериментальное исследование влияния волокнистых наполнителей на свойства полиолефинов / Н. С. Абед [и др.] // *Пласт. массы.* – 2020. – № 7/8. – С. 12–15.
25. Тимофеев, А. А. Рециклинг вторичного обувного полиуретана / А. А. Тимофеев, А. Н. Радюк // Тез. докл. 53-й Международ. науч.-техн. конф. преподавателей и студентов, Витебск, 22 апр. 2020 г. – Витебск : ВГТУ. – С. 243–244.
26. Тимофеев, А. А. Влияние модифицирующих добавок и наполнителей на свойства вторичного полиуретана / А. А. Тимофеев, О. В. Конакова // *Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования : материалы VI Респ. науч.-техн. конф. молодых ученых, посвящ. памяти чл.-кор. НАН Беларуси С. С. Песецкого, Гомель, 9–11 нояб. 2020 г.* – Гомель : ИММС НАН Беларуси, 2020. – С. 69–70.

Получено 27.07.2021 г.