

УДК 541.64

МІКРОТВЕРДІСТЬ І ТЕРМІЧНА СТАБІЛЬНІСТЬ ЕКРАНУЮЧИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ ПОДВІЙНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

О. Аксіментьєва^{1*}, Ю. Горбенко¹, Г. Мартинюк², Л. Кіт¹, Р. Філіпсонов³

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна;

²Рівненський державний гуманітарний університет,
вул. Пластова, 31в, 33000 Рівне, Україна;

³Національна академія сухопутних військ імені гетьмана Петра Сагайдачного,
вул. Героїв Майдану, 32, 79026 Львів, Україна
*e-mail: olena.aksimentyeva@lnu.edu.ua

Вивчено фізико-хімічні властивості полімерних композитів на основі епоксидної полімерної матриці з магнітним та електропровідним наповнювачами. Як магнітну складову використано магнетит, капсульований полімерними оболонками, як електропровідний наповнювач – поліанілін, легований толуолсульфоюкислотою. Визначено оптимальний вміст та співвідношення компонентів, які забезпечують високі механічні та термічні властивості композитів унаслідок синергетичного ефекту, що передбачено за сумісного вмісту наповнювачів.

Ключові слова: полімерний композит, магнетит, поліанілін, мікротвердість, термостабільність.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6701.189>

1. Вступ

Дослідження, пов'язані з пошуком матеріалів, які ефективно поглинають або розсіюють електромагнітне випромінювання (ЕМВ), сьогодні набувають особливого значення через різке погіршення екологічної ситуації та проблеми із захистом інформації, особливо в умовах воєнних дій [1–3]. Електронні пристрої, які постійно оточують нас на роботі та в побуті (мікрохвильові печі, холодильники, телевізори, комп'ютери, мобільні телефони), є джерелом ЕМВ, яке може негативно впливати на живі організми, зокрема на біологічні процеси на клітинному рівні, змінюючи активність ферментів, порушуючи мембранний транспорт і механізми клітинної регуляції і, як наслідок, пошкоджувати нервову, імунну та інші системи організму. Для зменшення впливу ЕМВ потрібно застосовувати захисні покриття, що поглинають, відбивають або розсіюють мікрохвильове випромінювання, тим самим забезпечуючи екранування електронного обладнання та безпеку життєвого простору людини [3–6].

За потрапляння ЕМВ на композиційне полімерне покриття відбуваються одночасні процеси його поглинання та розсіювання, що зумовлено структурною та геометричною неоднорідністю матеріалу. Це також може супроводжуватися інтерференцією хвиль, особливо у радіодіапазоні [3, 4]. Характеристики таких процесів, а також співвідношення окремих складових – випромінювання, поглинання та розсіювання – значною мірою зумовлені природою наповнювачів (пігментів), їхнім вмістом та взаємодією компонентів у складі покриття. Оскільки більшість наповнювачів є високодисперсними порошками або волокнами, для формування цілісного композита потрібно використовувати матеріал, який дає змогу об'єднати всі компоненти в єдину композицію. Основою багатьох сучасних композицій є полімерна сполучна матриця, у яку вводять магнітні наповнювачі та вуглецеву електропровідну складову [5–7]. Наповнювачами в екрануючих покриттях доцільно використовувати дисперсії магнітних матеріалів, переважно сполуки заліза або нікелю – поглиначі та розсіювачі мікрохвиль [8–12].

Аналіз науково-технічної літератури свідчить про високу екрануючу або антирадарну активність магнітовмісних матеріалів, зокрема магнетиту. Найбільш перспективними домішками в таких композиціях є електропровідні спряжені полімери, зокрема поліанілін (ПАН) [9, 12–14]. Наявність компонентів такого типу також сприяє підвищенню антикорозійної стійкості покриття і суттєво зменшує показники волопоглинання епоксидного композита [7].

Результати попередніх досліджень свідчать, що композит, який одночасно містить мікрочастинки магнетиту, модифікованого полімерними оболонками, та поліаніліну, легованого толуолсульфокислотою (ПАН–ТСК), за їх оптимального вмісту демонструє суттєве поглинання ЕМВ та низький коефіцієнт його відбиття у ближньому ІЧ-діапазоні спектра [10, 15, 16]. Причому важливою умовою застосування таких екрануючих покриттів є їхня механічна міцність та стійкість до впливу зовнішніх чинників, зокрема високих температур.

Мета цієї праці – дослідити механічні і термічні властивості екрануючих полімерних композитів за різного вмісту та співвідношення магнітного і електропровідного наповнювачів. Для оцінки цих параметрів – визначити мікротвердість композитів, що може слугувати одним із показників їхньої механічної міцності, а також дослідити термічну стабільність отриманих композитів.

2. Матеріали та методика експерименту

Для одержання композитів як полімерну матрицю використали термореактивну епоксидну смолу ЕД-20 (вміст епоксидних груп 21,4 %) і затверджувач – поліетиленполіамін (ПЕПА), аміне число 1250.

Як магнітний наповнювач використали високодисперсний магнетит Fe_3O_4 , синтезований шляхом лужного гідролізу солей феруму (II) і феруму (III). Модифікацію поверхні магнетиту полістирольними оболонками проводили в умовах суспензійної полімеризації стиролу, як описано в [17].

Електропровідним наповнювачем слугував порошок поліаніліну, легований *n*-толуолсульфокислотою (ТСК), який синтезували методом окисної полімеризації аніліну в 0,5 М розчині ТСК під дією еквімолярної кількості пересульфату амонію. Після завершення процесу полімеризації осад відфільтрували, промивали дистильованою водою і сушили у вакуумі до постійної маси.

Для приготування полімерної композиції наважку епоксидної смоли ЕД-20 змішували з наважкою порошку модифікованого магнетиту зі середнім розміром частинок 1,0–2,0 мкм. Оскільки такий розмір порівняно з довжинами хвиль ближнього ІЧ-діапазону, частинки не лише поглинають ЕМВ, а й ефективно розсіюють його, зменшуючи загальну інтенсивність відбитого ІЧ-сигналу [11, 18]. Отриману суміш обробляли ультразвуком впродовж 10 хв, після чого додавали наважку ПАН, легованого ТСК, і обробляли ультразвуком впродовж 30 хв за температури 20 ± 1 °С. Для затвердіння отриманої композиції у приготовлену суміш додавали амініний отвердник ПЕПА (10 %) і ретельно перемішували. Затвердіння відбувалось упродовж години за температури 50 °С.

Механічні властивості полімерних композитів досліджували за показниками мікротвердості на консистометрі Хеплера, як описано в [19]. Визначали значення F_{∞} як граничну точку плинності для композитів залежно від їхнього складу.

Термічну стабільність композитів вивчали за термогравіметричними (ТГ) кривими, одержаними на дериватографі Q-1500D в інтервалі температур 20–1 000 °С зі швидкістю нагріву 5 °С/хв в атмосфері повітря [20]. Вимірювання проводили в корундових тиглях, еталоном слугував оксид алюмінію.

3. Результати досліджень та їх обговорення

Під час вимірювання мікротвердості композитів виявлено, що ненаповнений композит на основі епоксидної смоли і отвердника має показники граничної мікротвердості на рівні $7,7 \times 10^8$ Н/м² (рис. 1, а) за навантаження > 5 Н. Уведення до складу композиції наповнювача ПАН–ТСК у кількості 5 % від маси епоксидно-амінної складової спричиняє суттєве зростання F_p до $14,5 \times 10^9$ Н/м² (рис. 1, б). Ймовірно, ПАН завдяки наявності аміногруп діє як додатковий затверджувач, що підвищує густину сітки епоксидного полімеру, а відповідно, – і мікротвердість. Водночас за високого вмісту цього наповнювача мікротвердість композитів зменшується, ймовірно, власлідок “розпушуючого” ефекту та порушення цілісності зразка. Таку саму тенденцію спостерігаємо за уведення магнетиту. За його вмісту 5 % мікротвердість зростає до 18×10^9 Н/м² (рис. 1, в) та зменшується за більшого вмісту.

Найбільше зростання F_p простежується за сумісного застосування обох наповнювачів – до 67×10^9 Н/м² (рис. 1, г) за їхнього співвідношення 1:1 і сумарного вмісту 10 мас. %. Це зумовлено, ймовірно, синергетичним ефектом, коли дія одного компонента підсилюється іншим, і слугує доказом утворення гібридної структури.

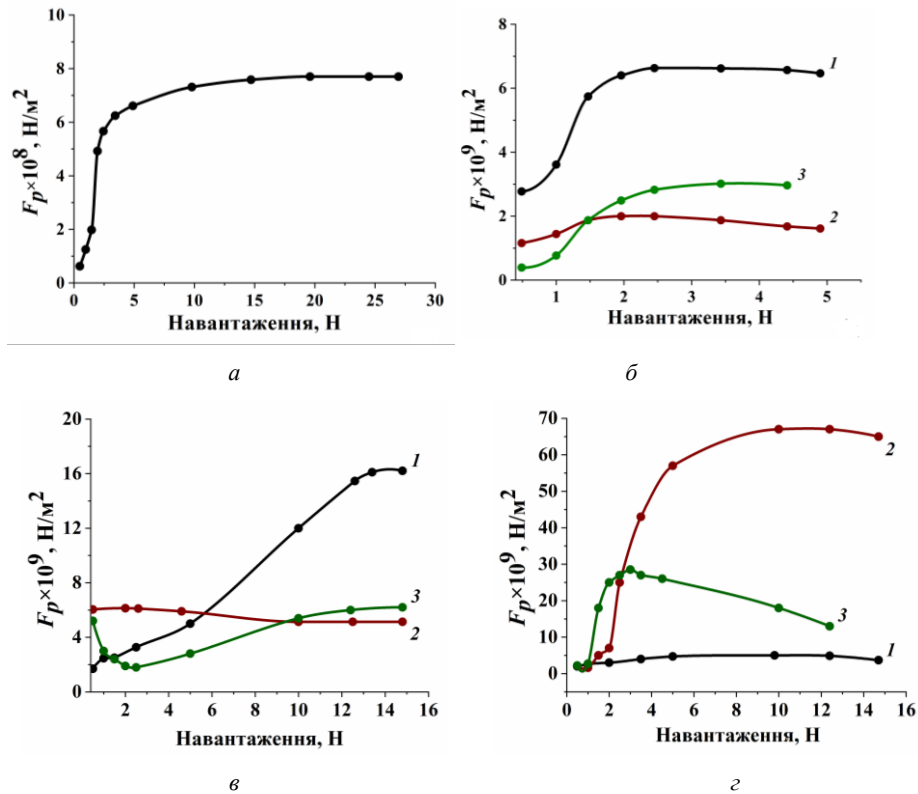


Рис. 1. Залежність мікротвердості від навантаження для композитів складу ЕД-20 (а);
 ЕД-20/ПАн за вмісту ПАн, мас. %: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 18 (б);
 ЕД-20/Fe₃O₄ за вмісту Fe₃O₄, мас. %: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15 (в);
 ЕД-20/ПАн/Fe₃O₄ за сумарного вмісту наповнювачів (1:1), мас. %: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15 (г)
 Fig. 1. Dependence of microhardness on load for ED-20 (a);
 ED-20/PAn with PAn content, wt. %: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 18 (b);
 ED-20/Fe₃O₄ with Fe₃O₄ content, wt. %: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15 (c);
 ED-20/PAn/Fe₃O₄ with total filler content (1:1), wt. %: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15 (d)

Термічну стабільність композитів досліджували в динамічному режимі зміни температури від кімнатної до 1 000 °С. Для досліджень було обрано композити, які характеризувались найбільшою мікротвердістю і відповідали 10% сумарному вмісту наповнювачів.

З'ясовано, що процес термічної деструкції за наявності наповнювачів – магнетиту і ПАн–ТСК – описують подібними за формою TG-кривими (рис. 2, а). У дослідженому температурному діапазоні на TG-кривих можна умовно виділити три ділянки. Так, у ділянці $T = 20\text{--}250$ °С маса композита змінюється мало. Зменшення маси композита, яке спостерігається у цьому температурному діапазоні, очевидно пов'язане з десорбцією фізично зв'язаної вологи [20, 21] та низькомолекулярних компонентів епоксидного олігомеру [22]. На диференціальних (DTG) кривих про це свідчать невеликі ендотермічні максимуми в ділянках 50–80 та 130–150 °С (рис. 3, б).

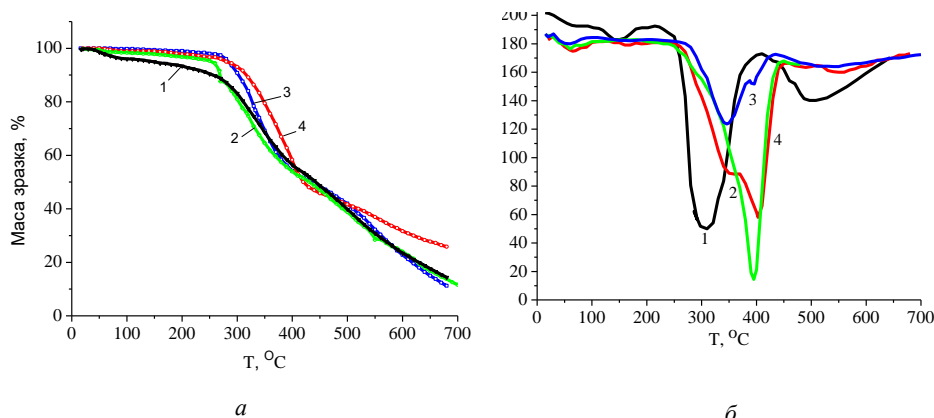


Рис. 2. Термогравіметричні TG криві (а) та диференціальні DTG-криві (б) термічної деструкції епоксидного композита на основі ЕД-20–ПЕПА за вмісту наповнювачів:

1 – без наповнювачів; 2 – ПАН–ТСК 10 мас. %; 3 – магнетит 10 мас. %;
4 – ПАН–ТСК 5 мас. % + магнетит 5 мас. %; 4 – без наповнювачів

Fig. 2. Thermogravimetric TG curves (a) and differential DTG curves (b) of thermal destruction of epoxy composite based on ED-20–PEPA with filler content:

1 – without fillers; 2 – Pan–TSA 10 wt. %; 3 – Fe₃O₄ 10 wt. %;
4 – Pan–TSA 5 wt. % + magnetite 5 wt. %

Найбільш характерним для термічної поведінки композитів є температурний інтервал 250–450 °С, у якому простежується інтенсивна втрата маси зразків. Завдяки ТГ- та ДТГ-аналізу з'ясовано, що початок термічної деструкції епоксидної матриці без уведених наповнювачів відповідає температурі 260 °С. Температура максимальної деструкції епоксидної матриці становить 310 °С. За введення наповнювачів термічна стійкість композитів значно підвищується.

За наявності ПАН–ТСК в епоксидному композиті процес термодеструкції містить перебіг декількох процесів: видалення молекул допанта ТСК [22], максимум десорбції якого простежується при 296 °С [23], руйнування ланцюга поліаніліну [20] і деструкція епоксидної матриці. Найвища швидкість втрати маси простежується при 395 °С. Суттєве підвищення термічної стабільності епоксидного композита за наявності полімерного наповнювача ПАН–ТСК свідчить про взаємодію функціональних груп епоксидної матриці, аміних і кислотних груп наповнювача, які спричиняють додаткове зшивання ланцюгів.

За використання капсульованого магнетиту як наповнювача процес термодеструкції починається при 280 °С, а максимальна швидкість втрати маси простежується при 360 °С. Наявність мікрочастинок капсульованого магнетиту спричиняє підвищення термічної стійкості композита, ймовірно через утворення щільної гібридної структури за кращої сумісності компонентів, на відміну від некапсульованого магнетиту, який зменшує термічну стабільність полімерної матриці [24].

З'ясовано, що при 10 % сумарному вмісті магнітного і полімерного наповнювачів у співвідношенні 1:1 термічна стійкість композита досягає максимального значення. Температура максимальної швидкості деструкції сягає майже 400 °С, що, ймовірно, є наслідком синергетичного ефекту у гібридному

композиті ЕД-20/ПАН–ТСК/Fe₃O₄. За подальшого збільшення температури $T > 450$ °С спостерігається монотонна втрата маси всіх досліджуваних зразків, спричинена глибокими деструктивними процесами епоксидної матриці.

4. Висновки

Вивчено фізико-хімічні властивості (мікротвердість, теростабільність) епоксидних композитів, наповнених високодисперсним магнетитом із модифікованою поверхнею та поліаніліном, допованим ТСК. Знайдено оптимальне співвідношення компонентів у композиті, яке забезпечує достатньо високу механічну міцність (мікротвердість) і термічну стабільність, що є важливим під час експлуатації композитів в екстремальних умовах [25–27]. Це дає змогу запропонувати досліджені полімерні композити для отримання на їхній основі композиційних плівок і покриттів подвійного призначення, які зменшують інтенсивність мікрохвильового випромінювання, що діє на об'єкт, та одночасно виконують функцію захисного шару на поверхнях різного типу.

5. Подяка

Автори О. І. Аксіментьєва та Ю. Ю. Горбенко вдячні за фінансову підтримку фонду Simons Foundation (SFI-PD-Ukraine-00014574).

1. Tykhenko O. M., Zozulya L. A., Zozulya S. V. Composite lead-free materials for protection against ionizing and non-ionizing electromagnetic fields and radiation // Control, navigation and communication systems. 2024. Vol. 2. P. 179–182. (in Ukrainian). DOI: <https://doi.org/10.26906/SUNZ.2024.2.179>
2. Cheng S. Y., Liu Z. H., Deng Z. P., Ye S. T. Research progress on infrared characteristic of military target // Infrared Technology. 2014. Vol. 7. P. 577–581.
3. Jayalakshmi C. G., Inamdar A., Anand A., Kandasubramanian B. Polymer matrix composites as broadband radar absorbing structures for stealth aircraft // J. Appl. Polym. Sci. 2019. Vol. 136(14). 47241. DOI: <https://doi.org/10.1002/APP.47241>
4. Pustovit V. N., Garanina L. V., Mironuk L. F., Shostak S. V. Effective dielectric permittivity of matrix dispersed systems in differential medium approximation // Radiophys. Radioastron. 1998. Vol. 3. P. 434–440.
5. Gu H., Guo J., Wei H., Guo S., et al. Strengthened magnetoresistive epoxy nanocomposite papers derived from synergistic nanomagnetite-carbon nanofiber nanohybrids // Adv. Mater. 2015. Vol. 27. P. 6277–6282. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201501728>
6. Mustafa L. M., Ismailov M. B., Sanin A. F. Study on the effect of plasticizers and thermoplastics on the strength and toughness of epoxy resins // Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu. 2020. Vol. 4. P. 63–68. DOI: <https://doi.org/10.33271/nvngu/2020-4/063>
7. Aksimentyeva O., Martyniuk G., Horbenko Yu., Malynych S., Filipsonov R. Polymer-magnetite thermosetting composites with protective and antiradar functions // Physicochem. Mechan. Mater. 2020. P. 138–143.
8. Das K., Mandal A. Microwave absorbing properties of DBSA-doped polyaniline/BaTiO₃-Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ nanocomposites // J. Mater. Sci. Res. 2012. Vol. 1, Iss. 1. P. 45–53. DOI: <https://doi.org/10.5539/jmsr.v1n1p45>

9. *Tavakolinia F., Yousefi M., Afghahi S. S., Baghshahi S., Samadi S.* Effect of polyaniline on magnetic and microwave absorption properties in SrFe₁₂O₁₉/Zn_{0.4}Co_{0.2}Ni_{0.4}Fe₂O₄ ferrite nanocomposites // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mat.* 2020. Vol. 30. P. 4014–4026. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01547-0>
10. *Aksimentyeva O. I., Chepkov I. B., Filipsonov R. V., Malynych S. Z., Gamernyk R. V., Martyniuk G. V., Horbenko Yu. Yu.* Hybrid composites with low reflection of IR radiation // *Phys. Chem. Solid State.* 2020. Vol. 21, Iss. 4. P. 764–770. DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.21.4.764-770>
11. *Qin F. X., Peng H. X., Pankratov, Phan N. M. H., et al.* Exceptional electromagnetic interference shielding properties of ferromagnetic microwires enabled polymer composites // *J. Appl. Phys.* 2010. Vol. 108. Art. 044510. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3471816>
12. *Belkacem B., Lamouri S., Naar N., Bourson P.* Polyaniline-doped benzene sulfonic acid/epoxy resin composites: structural, morphological, thermal and dielectric behaviors // *Polymer J.* 2010. Vol. 4, Iss. 7. P. 546–554. DOI: <https://doi.org/10.1038/pj.2010.41>
13. *Kumar R., Joon S., Singh A. P., Singh B. P., Dhawan S. K.* Self-supported lightweight polyaniline thin sheets for electromagnetic interference shielding with improved thermal and mechanical properties // *Amer. J. Polym. Sci.* 2015. Vol. 5, Iss. 1A. P. 28–39. DOI: <https://doi.org/10.5923/s.ajps.201501.04>
14. *Folgueras L. C., Alves M., Rezende M. C.* Microwave absorbing paints and sheets based on carbonyl iron and polyaniline: measurement and simulation of their properties // *J. Aerosp. Technol. Manag.* 2010. Vol. 2, Iss. 1. P. 63–70. DOI: <https://doi.org/10.5028/jatm.2010.02016370>
15. *Aksimentyeva O. I., Horbenko Yu. Yu.* Polymer-magnet nanosystems // *Nanostructured Surfaces Nanomaterials and nanocomposites, nanostructure surfaces, and their applications. NANO 2022 // Springer Proceedings in Physics–Springer, Cham, 2023. Vol. 296. P. 155–176.* DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-031-42704-6_11
16. *Aksimentyeva O., Malynych S., Filipsonov R., Gamernyk R.* Broadband electromagnetic radiation absorber based on bifunctional polymer-magnetite composite // *Acta Phys. Pol. A.* 2022. Vol 144. P. 356–360. DOI: <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.141.356>
17. Pat. 62416A (Ukraine). Method of synthesis of highly dispersed magnetite / Opaynich I. E., Maleev I. Y. publ. 15.12.03 (in Ukrainian).
18. *Jayalakshmi C. G., Inamdar A., Anand A., Kandasubramanian B.* Polymer matrix composites as broadband radar absorbing structures for stealth aircrafts // *J. Appl. Polym. Sci.* 2019. Vol. 136(14). 47241. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.47241>
19. *Martyniuk G., Aksimentyeva O.* Influence of conductive polymer filler on electrical conductivity and microhardness of composites with dielectric polymer matrices // *Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci.* 2020. Vol. LX. P. 14–21. DOI: <https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2020.60.014>
20. *Zakordonskyi V. P., Aksimentyeva O. I., Krupak A. I.* Chapter 5. Epoxy-polyaniline composites: Synthesis, structure and properties // *Computational and Experimental Analysis of Functional Materials.* Toronto: Apple Academic Press, CRC Press Taylor & Francis Group, 2017.

21. *Zakordonskiy V. P., Hnatyshin S. Y., Soltys M. M.* Thermal degradation of epoxy polymers. Method of the evaluation of kinetic parameters on the base of thermogravimetric data // *Polish J. Chem.* 1998. Vol. 72, Iss. 12. P. 2610–2620.
22. *Tsotra P., Friedrich K.* Thermal, mechanical, and electrical properties of epoxy resin/polyaniline-dodecylbenzenesulfonic acid blends // *Synth. Met.* 2004. Vol. 143. P. 237–242. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2003.12.016>
23. *Stepura A. L., Aksimentyeva O. I., Demchenko P. Yu.* Features of the structure and physical-chemical properties of poly-ortho-toluidine doped with toluenesulfonic acid // *Physics and Chemistry of Solid State.* 2019. Vol. 20, Iss. 1. P. 77–82 (in Ukrainian). DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.20.1.77-82>
24. *Opainych I., Aksimentyeva O.* Thermal stability of polymer-magnetite composites // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2010. Iss. 51 (in Ukrainian).
25. *Lee J.-H., Kim Y.-S., Ru H.-J., Lee S.-Y., Park S.-J.* Highly flexible fabrics/epoxy composites with hybrid carbon nanofillers for absorption - dominated electromagnetic interference shielding // *Nano-Micro Lett.* 2022. Vol. 14. Art. 188. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40820-022-00926-1>
26. *Yang J., Wang H., Zhang Y., Zhang H., Gu J.* Layered structural PBAT composite foams for efficient electromagnetic interference shielding // *Nano-Micro Lett.* 2024. Vol. 16. Art. 31. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40820-023-01246-8>
27. *Mokhtar N., Teh G.-B., Phang S.-W.* Microwave absorption properties of polyaniline (PANI) with various amount of carbonaceous material (CM). *Polym. Bull.* 2021. Vol. 78. P. 6351–6365. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03432-9>

MICROHARDNESS AND THERMAL STABILITY OF DUAL-PURPOSE SHIELDING POLYMER COMPOSITES

O. Aksimentyeva^{1*}, Y. Horbenko¹, G. Martyniuk², L. Kit¹, R. Filipsonov³

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine;*

²*Rivne State Humanitarian University,
Plastova Str., 31, 33000 Rivne, Ukraine;*

³*Hetman Petro Sahaidachnyi National Army Academy,
Heroiv Maidanu Str., 32, 79026 Lviv, Ukraine
e-mail: olena.aksimentyeva@lnu.edu.ua

Nowadays, research on materials capable of effectively absorbing or scattering electromagnetic radiation is gaining particular importance due to the rapid increase in environmental damage and the demands for information security, especially during military operations. Hybrid polymer composites based on the thermoreactive epoxy resin, filled with magnetite (Fe₃O₄) particles and polyaniline doped with *p*-toluene sulfonic acid (TSA), have been developed. Dispersed magnetite in the form of spherical particles with a diameter of 1–2 μm, capable of not only absorbing but also effectively scattering electromagnetic radiation, served as a magnetic filler for composites. The magnetite particles were stabilized via a polystyrene shell.

The physicochemical properties of polymer composites based on an epoxy polymer matrix with magnetic and electrically conductive fillers were studied. The mechanical properties were studied by measuring microhardness on a Hepler consistometer. The thermal behavior of the samples was studied using the derivatograph Q-1500D. It was found that a composite containing a 1:1 ratio of magnetic and polyaniline particles exhibits high microhardness and thermostability, as well as significantly reduced water absorption at 95 % humidity, lower than that of an unfilled epoxy composite.

The optimal content and ratio of components have been determined to provide high shielding, mechanical, and thermal properties in composites, due to the synergistic effect resulting from the compatible interaction of the fillers. It enables the development of polymer composites for dual-purpose films and coatings that reduce the intensity of microwave radiation acting upon objects while simultaneously serving as protective coatings for various surfaces.

Keywords: polymer composite, magnetite, polyaniline, microhardness, thermal stability.

Стаття надійшла до редколегії 06.11.2025

Після доопрацювання 20.01.2026

Прийнята до друку 12.02.2026

Оприлюднена онлайн 29.05.2026