

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.653.1:620.197

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ
ОКСИДИРОВАНИЕМ ПОЛИТЕТРАФТОРПОЛИЭТИЛЕН-
ИЛИ ГРАФИТСОДЕРЖАЩИХ ОКСИДНЫХ СЛОЕВ
НА АЛЮМИНИИ И ТИТАНЕ И ИХ СТРОЕНИЕ

© 2013 г. В. С. Руднев***, А. Ю. Устинов***,
А. А. Ваганов-Вилькинс*, П. М. Недозоров*, Т. П. Яровая*

*Российская академия наук, Дальневосточное отделение Институт химии, Владивосток

**Дальневосточный федеральный университет, Владивосток

E-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 28.05.2012 г.

С использованием в качестве эмульгатора силоксан-акрилатной эмульсии получены стабильные во времени водные электролиты-эмульсии с отрицательно заряженными мицеллами, содержащими дисперсные частицы политетрафторэтилена (ПТФЭ) или графита. Сформированные в таких электролитах оксидные покрытия содержат углерод, политетрафторэтилен или графит, покрытия с частицами ПТФЭ по гидрофобным характеристикам близки к монолитному политетрафторэтилену. Согласно данным рентгеноэлектронной спектроскопии, поверхность сформированных покрытий включает в состав преимущественно алифатический углерод (связи C—C, C—H) и некоторую долю окисленного, а в случае ПТФЭ-содержащих электролитов и фторированного углерода.

Ключевые слова: плазменно-электролитическое оксидирование, алюминий, титан, гибридные оксидные слои, политетрафторэтилен, графит, строение и состав поверхности.

DOI: 10.7868/S0044453713060228

Гибридные оксидно-полимерные или оксидно-графитовые слои на металлах представляют интерес как защитные, биоинертные или гидрофобные системы. Одним из методов формирования гибридных покрытий на титане и алюминии является плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО), т.е. анодирование в электролитах при напряжениях, вызывающих искровые и дуговые электрические пробой на границе раздела растущего оксидного покрытия и электролита [1–5]. Равномерного распределения полимеров или частиц графита по объему электролита при ПЭО добиваются либо интенсивным перемешиванием раствора, либо дополнительным введением поверхностно-активных веществ (ПАВ). Нами предложено, по аналогии с используемыми в темплатном синтезе приемами [6, 7], с целью стабилизации в водных электролитах дисперсных частиц политетрафторэтилена (ПТФЭ) и графита, создания отрицательного заряда на их поверхности применять силоксан-акрилатную эмульсию [8, 9]. Первые эксперименты показали высокую стабильность электролитов-эмульсий с выбранными дисперсными частичками во времени и возможность введения при ПЭО в покрытия политетрафторэтилена и графита.

Цель данной работы — исследовать закономерности введения дисперсных частичек ПТФЭ и гра-

фита в покрытия из электролитов, стабилизированных силоксан-акрилатной эмульсией. Учитывая, что процесс роста ПЭО-покрытий происходит в условиях действия электрических разрядов на границе раздела покрытие/электролит (т.е. в условиях повышенных температур в местах пробоев, что может приводить к термодеструкции эмульсии и дисперсных частиц), ставилась задача оценить формы нахождения углерода на поверхности покрытий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимер-оксидные и графит-оксидные слои формировали на образцах из сплавов алюминия АМг5 или титана ВТ1-0 размером $20 \times 20 \times 0.5$ мм. Подготовка образцов перед оксидированием, электрохимическая ячейка, источник тока, методы определения фазового и элементного состава, толщины покрытий аналогичны описанным в [9, 10]. Оксидные покрытия получали в гальваностатическом режиме при плотности тока 5 А/дм^2 в течение 20 мин. Для приготовления базового электролита использовали дистиллированную воду и коммерческие реактивы марки “х.ч.”: $10.6 \text{ г/л Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 2 \text{ г/л NaOH}$. В качестве эмульгатора применяли промышленную силоксан-акрилатную эмульсию (рис. 1) марки КЭ 13–36, про-

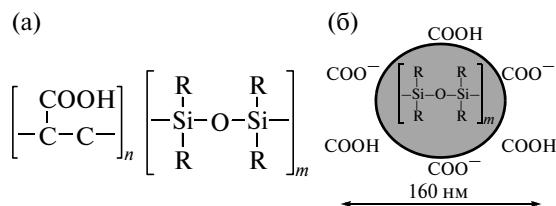


Рис. 1. Структурная формула силоксан-акрилатной эмульсии КЭ 13-36 производства ООО “Астрохим” (а) и строение мицеллы эмульсии в воде (б).

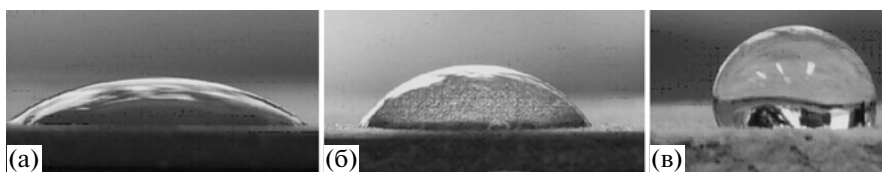


Рис. 2. Зависимости краевого угла смачивания покрытий водой от концентрации порошка ПТФЭ в электролите: а — 0, б — 30, в — 60 г/л.

изводства ООО “Астрохим” (Россия). Использовали разномодальный порошок ПТФЭ марки “Форум” (Россия), размер основной фракции частиц ~1 мкм (предоставлен А.К. Цветниковым, Институт химии ДВО РАН). Дисперсные частички графита со средними размерами менее 50 мкм получали размолотом графитовых стержней с последующим отсевом более крупных частиц, используя сито с ячейками 50 × 50 мкм.

Рабочие электролиты готовили в два этапа. Первоначально 100 мл/л силоксан-акрилатной эмульсии смешивали с заданным количеством порошка ПТФЭ или 10 г графита. Смесь тщательно перемешивали, обеспечивая полное смачивание частиц порошков эмульсией. Полученные смеси вводили в подготовленный водный раствор базового электролита. Готовый электролит представлял собой сложную эмульсию-суспензию с дисперсной фазой из твердых частичек ПТФЭ или графита, находящихся в “оболочке” силоксан-акрилатной эмульсии, предотвращающей образование крупных агломератов частиц и придающей поверхности отрицательный заряд.

Таблица 1. Толщина (h , мкм) и элементный состав (ат. %) покрытий, полученных на сплаве алюминия АМг5 в электролите с разной концентрацией порошка ПТФЭ (c , г/л) по данным рентгеноспектрального (микронного) анализа

c	h	C	O	F	Al	Si
10	9.5	54.9	34.7	—	8.1	1.6
20	13.1	44.5	39.4	—	9.3	5.7
30	20.2	53.9	34.5	~1	5.1	4.8
40	40.3	69.9	24.5	~1	1.5	2.9
50	61.7	65.1	18.9	15.2	0.1	0.8
60	79.5	58.1	12	29.2	—	0.6

Примечание. Концентрация эмульсии в электролите 100 мл/л.

Электролиты были стабильны во времени, по крайней мере, в течение месячного срока наблюдений. Расслаивания эмульсии-суспензии практически не наблюдали. В процессе формирования покрытий электролиты перемешивали механической мешалкой. Образцы с покрытиями промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

Снимки поверхности высокого разрешения получали на электронном сканирующем микроскопе HITACHI S-55009 (Япония). Используя приставку к микроскопу для энергодисперсионной спектроскопии Thermo scientific (США), определяли элементный состав, как участков покрытий, так и отдельных “точек”, диаметром до 50 нм. Глубина анализа не более 1 мкм. Краевой угол контакта покрытие/дистиллированная вода измеряли методом “сидящей” капли [11] (рис. 2), толщину покрытий — с помощью толщиномера “ВТ-201” (Россия).

Усредненный элементный состав поверхностного слоя покрытий (анализ слоя ~2–5 мкм) получали на электронном рентгеноспектральном микроанализаторе (РКА) JXA-8100 Electron Probe Microanalyzer (Япония). Содержание того или иного элемента определяли как среднее значение из пяти измерений, полученных в разных местах пленок при сканировании площадок образцов размерами 300 × 200 мкм. Состав поверхности пленок (слоя ~3 нм) определяли методом рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС). Рентгеноэлектронные спектры измеряли на сверхвысоковакуумной установке фирмы “Specs” (Германия) с использованием 150-мм электростатического полусферического анализатора. Для ионизации применялось MgK_α -излучение. Спектры калибровали по C1s -линиям углеводородов, энергия которых полагалась равной 285.0 эВ. Для травле-

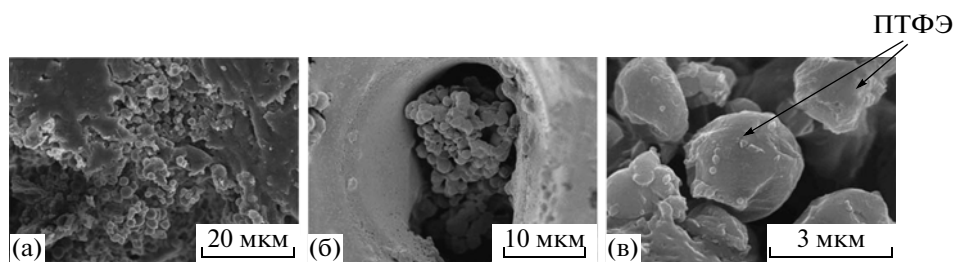


Рис. 3. Морфология поверхности покрытий на сплаве алюминия АМг5. Заполнение поверхности и пор частицами ПТФЭ.

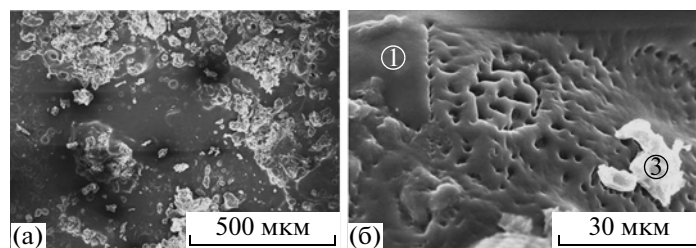


Рис. 4. Строение поверхности графитсодержащих покрытий на титане: а — общий вид поверхности, б — плотный участок покрытия.

ния поверхностных слоев использовали бомбардировку ионами аргона с энергией 5000 эВ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно данным рентгеноспектрального микронного анализа (табл. 1), все сформированные в электролите $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH} + x$ г/л ПТФЭ + + 100 мл/л силоксан-акрилатной эмульсии покрытия содержат значительные количества углерода. Толщина формируемых покрытий составила от ~10 мкм (исходное покрытие) и до ~80 мкм при содержании в электролите 60 г/л порошка ПТФЭ. Увеличение толщины покрытий, формируемых при одинаковых временных и токовых условиях, происходит за счет встраивания в покрытия дисперсных компонентов электролита.

При концентрациях в электролите порошка ПТФЭ 10–20 г/л содержание углерода в покрытиях составляет 44–55 ат. %, табл. 1. При увеличении содержания ПТФЭ до 30–60 г/л концентрация углерода находится в пределах 54–70 ат. %. Одновременно при концентрациях порошка ≥ 30 г/л в покрытиях фиксируется фтор. Его содержание постепенно увеличивается от 1 до 30 ат. %. Эти результаты указывают, что при концентрациях порошка ПТФЭ в электролите более 30 г/л в анализируемой микронным методом части покрытий увеличивается содержание ПТФЭ или продуктов его деструкции под действием электрических пробойных явлений. При концентрации порошка 60 г/л верхняя часть покрытий преимущественно состоит из ПТФЭ и продуктов его распада, при этом содержание в ней алюминия и кремния минимально (табл. 1, рис. 3). Об этом

свидетельствует также величина краевого угла смачивания покрытий водой, которая при содержании порошка ПТФЭ в электролите более 50 г/л близка к значению для монолитного ПТФЭ (фторопласта), $\theta \sim 105^\circ$ (рис. 2). Встраивание в покрытие ПТФЭ подтверждают данные рентгенофазового анализа. Фаза ПТФЭ в покрытиях фиксируется рентгенофазовым анализом, начиная с концентрации порошка ПТФЭ в электролите 40 г/л и выше. Из данных рис. 3 видно, что поверхность заполнена частичками, по-видимому, ПТФЭ. Они наполняют дефекты (трещины), поры. Характерные размеры частичек ~1–3 мкм.

Согласно данным, полученным методом РСА (табл. 1), среднее содержание фтора в покрытиях заметно меньше, чем углерода. Возможно это, означает, что определенное количество частичек ПТФЭ подвергается деструкции электрическими разрядами, и часть фтора уходит в раствор в виде фтор-ионов. Возможно, что наблюдаемые частички в порах и трещинах в большей степени состоят из углерода, чем вводимые в раствор частички ПТФЭ.

Для получения покрытий с графитом в силикатный электролит, как отмечалось, вводили эмульсию и 10 г/л дисперсных частичек графита. На сплаве титана были получены покрытия толщиной ~56 мкм. Поверхностный слой состоит из относительно плотных при выбранном увеличении участков и размещенных на них неоднородных “островковых” структур (рис. 4а). В свою очередь плотные участки, как это видно при больших увеличениях, состоят из чередующихся пор и возвышений вокруг пор (рис. 4б). Анализ состава возвышений (площадка 1 на рис. 4б) показал, что они целиком состоят из углерода (100 ат. % С).

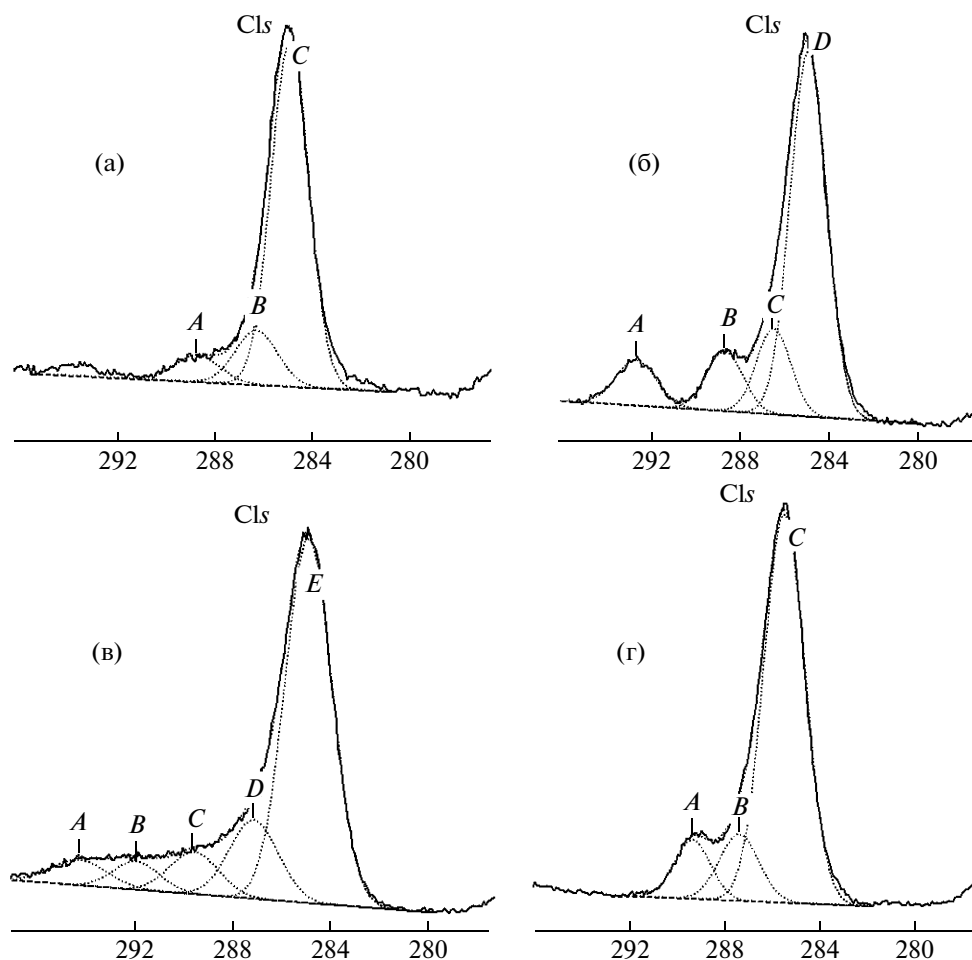


Рис. 5. Рентгеноэлектронные спектры углерода. Для покрытий, сформированных на сплаве алюминия АМг5: а — в базовом электролите $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$; б, в — при добавлении в базовый электролит 100 мл/л силоксан-акрилатной эмульсии и 60 г/л порошка ПТФЭ, в — после травления поверхности аргоном на глубину ~3 нм; г — для покрытия на титане ВТ1-0, сформированном в электролите: базовый + 100 мл/л эмульсии + 10 г/л порошка графита. По оси абсцисс отложена энергия связи, эВ.

Островковые структуры состоят из 64.7 О, 2.6 Si; 28.6 Ti (ат. %), т.е. островковые образования являются оксидами титана с примесью оксидов кремния. По данным рентгенофазового анализа, покрытия содержат графит.

С целью установления форм нахождения углерода на поверхности была применена рентгеноэлектронная спектроскопия (РЭС). На рис. 5 приведены РЭ-спектры углерода исходного покрытия, покрытий, сформированных при введении в базовый электролит 100 мл/л силоксан-акрилатной эмульсии и 60 г/л порошка ПТФЭ. Поверхность исходного покрытия, сформированного в электролите $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$, содержит значительные количества углерода (до 42 ат. %, табл. 2), причем в основном это алифатический углерод (пик С на рис. 5а, связи С—С и С—Н). Наряду с алифатическим, присутствует сильно-окисленный углерод (пик А на рис. 5а, типа CO_2) и окисленный (пик В на рис. 5а, типа СО или

СОН). После травления аргоном содержание углерода снижается до ~16.7 ат. %, причем остается только алифатический углерод.

В целом вид РЭ-спектра исходного покрытия, количество и формы нахождения углерода соответствуют спектрам для покрытий, сформированных на алюминии и титане как в растворах с углеродсодержащими соединениями, так и при их отсутствии [10, 12]. Так, в работе [12] на поверхности покрытий, полученных ПЭО в электролите с гипофосфитом кальция и алюминатом натрия методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии, установили наличие 50 ат. % углерода. После травления поверхности в течение 2 ч количество углерода уменьшалось до 5.6–6.3 ат. % и далее стабилизировалось, причем в глубине покрытий углерод находился как восстановленный, так и, возможно, карбидный. Поскольку электролит не содержал соединений углерода, авторы заключили, что практически значимым источником угле-

Таблица 2. Содержание фтора и углерода на поверхности покрытий по данным РЭС

Электролит	Общее содержание		Содержание в группах, % от общего содержания С			
	Фтор	Углерод	CF ₂	CO ₂	CO	СС, СН
Б	—	42.3	—	7.3	14.0	78.6
Б + 100 мл/л Эм	—	57.2	—	11.7	22.8	65.5
Б + 100 мл/л Эм + 10 г/л ПТФЭ	2.0	58.2	1.7	10.9	21.1	66.4
Б + 100 мл/л Эм + 60 г/л ПТФЭ	7.6	58.2	9.0	10.8	14.6	65.5
Б + 100 мл/л Эм + 10 г/л графита	—	72.4	—	10.9	17.0	72.1

Примечание: Б — базовый электролит Na₂SiO₃ + NaOH; Эм — силоксан-акрилатная эмульсия; ПТФЭ — дисперсный порошок политетрафторэтилена.

рода может быть углекислый газ, растворенный в электролите. Отмечено, что, согласно [13], в 100 г H₂O при 20°C может находиться 0.178 г CO₂, который взаимодействует с водой с образованием угольной кислоты, диссоциирующей на HCO₃⁻ и CO₃²⁻. Наличие восстановленного углерода, как и возможное присутствие карбидов металлов в поверхностных слоях покрытий, авторы связывают с процессами, протекающими на поверхности при электрических разрядах (термолиз воды, образование водорода и восстановление углерода в его присутствии, локально высокие температуры и др.).

Аналогичные результаты получены нами в [10] при исследовании ПЭО-покрытий, сформированных как в однокомпонентных, так и многокомпонентных электролитах: NH₄HCO₃, KOH, Na₆P₆O₁₈, Na₃PO₄ + Na₂B₄O₇ + Na₂WO₄. На поверхности всех покрытий, независимо от этапа формирования, имеется углерод, содержание которого, в зависимости от состава формирующего электролита, составляло от 16 до 42 ат. %, причем, регистрировался преимущественно алифатический углерод (связи С—С или С—Н) и в значительно меньших количествах окисленный (CO, CO₂), карбидный (С—М). После травления аргоном содержание углерода падало до 1–8 ат. %, при этом фиксировали алифатический и карбидный углерод или только алифатический. Отметим, что на поверхности ПЭО-покрытий могут присутствовать микрогранулы с содержанием углерода до 30–50 ат% [14], сфероподобные нанообразования размерами 20–200 нм с содержанием углерода до 20 ат% [15].

Таким образом, в соответствии с ранее полученными результатами, на поверхности исследуемых нами покрытий, сформированных в базовом электролите Na₂SiO₃ + NaOH имеется преимущественно алифатический и, в заметно меньших количествах, окисленный углерод (табл. 2, рис. 5а). При добавлении в электролит 100 мл/л силоксан-акрилатной эмульсии вид РЭ-спектра углерода сохраняется, но увеличивается общее содержание углерода до 57 ат. %, причем в основном за счет увеличения доли окисленного углерода. При введении в электролит с эмульсией дополнительно

порошка ПТФЭ (рис. 5б) к пикам алифатического (пик D) и окисленного углерода (пики B и C) добавляется пик A, соответствующий группе CF₂. Однако доля углерода, находящегося на поверхности таких покрытий в составе ПТФЭ, невелика и составляет ~9% от общего его содержания (табл. 2). В основном на поверхности присутствует алифатический углерод (~65% от общего содержания). После травления поверхности таких покрытий в спектре углерода (рис. 5в) наблюдаются следы деструкции ПТФЭ. Таким образом, при введении в электролит эмульсии и порошка ПТФЭ на поверхности и в приповерхностной части формируемых покрытий содержится в значительных количествах алифатический углерод; имеется окисленный углерод, политетрафторэтилен и продукты частичной деструкции ПТФЭ, содержащие группы CF.

Аналогичная картина наблюдается при изменении в базовом электролите концентрации силоксан-акрилатной эмульсии (с_{эм}) на фоне постоянной концентрации порошка ПТФЭ (40 г/л). Когда с_{эм} = 20 мл/л РЭ-спектр углерода показывает наличие преимущественно групп С—С или С—Н, окисленного углерода и небольшого количества CF₂. При увеличении с_{эм} до 80 мл/л заметно возрастает пик, характеризующий наличие групп CF₂. Дальнейшее увеличение содержания эмульсии до 100 мл/л приводит, при концентрации порошка ПТФЭ 40 г/л, к исчезновению пика, соответствующего ПТФЭ. По-видимому, это следствие преобладания в базовом электролите эмульсии и ее преимущественного участия в процессах, протекающих на аноде. РЭ-спектр углерода в этом случае близок к полученному на покрытиях, сформированных в электролите базовый + 100 мл/л эмульсии.

Отметим, что и при формировании покрытий в электролитах с графитом вид РЭ-спектра (рис. 5г), аналогичен спектрам покрытий, сформированных в базовом электролите (рис. 5а), в электролите базовый электролит + эмульсия. Однако при этом заметно возрастает общее содержание углерода на поверхности покрытия (до 72 ат. %). Совокупность данных микроскопического и рентгенофазового анализа, а также РЭС позволяет для гра-

фитсодержащих покрытий сделать вывод, что преобладающий на спектре углерода пик может быть отнесен к углеродным соединениям со связями C—C, по-видимому, графиту.

Отметим общую схожесть РЭ-спектров углерода на поверхности покрытий, сформированных в базовом электролите, при добавлении в базовый электролит силоксан-акрилатной эмульсии и далее частиц ПТФЭ и графита. Во всех случаях присутствует преимущественно алифатический углерод и определенная доля окисленного углерода. При этом и общее содержание углерода, и его наличие в разных группировках количественно сопоставимы для исследуемых покрытий (табл. 2), т.е. поверхность всех покрытий покрыта слоем углеродсодержащих соединений. При этом для покрытий, сформированных в базовом электролите после травления аргоном, общая доля углерода в более глубоких слоях уменьшается, в то время как для покрытий, сформированных в электролитах-эмульсиях с ПТФЭ и графитом она возрастает. Ниже приведены данные РЭС по содержанию элементов (ат. %) на поверхности некоторых покрытий в исходном состоянии (И) и после травления поверхности аргоном (Т, после снятия слоя толщиной ~3 нм):

покрытие на алюминии, базовый электролит

	O	C	Na	Si	Al
И	35.7	42.3	2.9	11.2	2.9
Т	48.5	16.7	1.6	17.5	15.7

покрытие на алюминии, базовый электролит + 40 г/л ПТФЭ + 100 мл/л эмульсии

	F	O	C	Si	Al
И	4.8	27.0	67.1	3.8	2.3
Т	3.3	14.8	74.5	5.0	2.5

покрытие на титане, базовый электролит + 10 г/л графита + 100 мл/л эмульсии

	O	C	Na	Si
И	22.8	72.4	2.6	2.2
Т	9.8	84.4	2.4	3.4

Источником углерода при формировании покрытий в базовом электролите могут быть, как это отмечено выше, продукты гидролиза угольной кислоты, образующиеся при растворении в электролите углекислого газа. В случае электролитов-эмульсий наряду с угольной кислотой источником углерода является эмульсия, ПТФЭ и графит. Отсюда и различие в распределении углерода по сечению покрытий. Окисленные углеродные формы могут быть как продуктами деградации электрическими разрядами при ПЭО углеродсодержащих компонентов электролита, так и сорбированными из воздуха. На данный момент разделить эти возможности затруднительно.

Таким образом, применение в качестве эмульгатора силоксан-акрилатной эмульсии позволяет

получить стабильные во времени электролиты-эмульсии с отрицательно заряженными мицеллами, содержащими дисперсные микрочастицы ПТФЭ или графита. Сформированные в таких электролитах методом ПЭО на алюминии и титане покрытия содержат заметные количества углерода, политетрафторэтилен или графит. Покрытия с ПТФЭ по гидрофобным характеристикам близки к монолитному политетрафторэтилену. Поверхность всех сформированных покрытий, согласно данным рентгеноэлектронной спектроскопии, включает в состав преимущественно алифатический углерод и некоторую долю окисленного углерода. При наличии в электролите частиц ПТФЭ появляются дополнительные пики, соответствующие наличию в покрытиях политетрафторэтилена (группа CF₂) и продуктов его деградации (группа CF).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guo J., Wang L., Wang S.C. et al. // J. Mater. Sci. 2009. V. 44. P. 1998.
2. Wang Y.M., Jiang B.L., Lei T.Q., Guo L.X. // Appl. Surf. Sci. 2005. V. 246. P. 214.
3. Lv G.-H., Chen H., Gu W.-C. et al. // Current Appl. Phys. 2009. V. 9. № 2. P. 324.
4. Гнеденков С.В., Синевыхов С.Л., Маисталар Д.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 1. С. 86.
5. Karpuchenko S.A., Shchukin G.L., Belanovich A.L. et al. // J. Appl. Electrochem. 2010. V. 40. P. 365.
6. Авраменко В.А., Братская С.Ю., Егорин А.М. и др. // Докл. АН. 2008. Т. 422. № 5. С. 625.
7. Папынов Е.К., Майоров В.Ю., Непомнящий А.В. и др. // Хим. технология. 2011. Т. 12. № 6. С. 367.
8. Rudnev V.S. Modern Applications for Anodic Coatings using Plasma Electrolytic Oxidizing // The Second International Conference and Exhibition "Aluminium-21/Coatings". Summaries of Conference Proceedings. May 31 — June 2, 2011. Saint Petersburg, Russia, 2011. P. 24.
9. Руднев В.С., Ваганов-Вилькинс А.А., Недозоров П.М. и др. // Журн. прикл. химии. 2012. Т. 85. № 8. С. 1201.
10. Руднев В.С., Ваганов-Вилькинс А.А., Устинов А.Ю., Недозоров П.М. // Там же. 2011. Т. 47. № 3. С. 277.
11. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. С. 275.
12. Вовна В.И., Гнеденков С.В., Гордиенко П.С. и др. // Электрохимия. 1998. Т. 34. № 10. С. 1208.
13. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1977. 376 с.
14. Руднев В.С., Лукьянчук И.В., Куравый В.Г. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 1. С. 75.
15. Руднев В.С., Лукьянчук И.В., Тырина Л.М. и др. // Там же. 2009. Т. 45. № 6. С. 627.