# УДК 544.452+662.2

# НАНОКОМПОЗИТЫ АЛЮМИНИЙ/ОКТОГЕН: СИНТЕЗ, МИКРОСТРУКТУРА И ГОРЕНИЕ

А. Н. Жигач<sup>1</sup>, И. О. Лейпунский<sup>1</sup>, А. Н. Пивкина<sup>2,3</sup>, Н. В. Муравьёв<sup>2</sup>,

К. А. Моногаров<sup>2,4</sup>, М. Л. Кусков<sup>1</sup>, Е. С. Афанасенкова<sup>1</sup>,

Н. Г. Берёзкина<sup>1</sup>, П. А. Пшеченков<sup>1</sup>, А. А. Брагин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт энергетических проблем химической физики им. В. Л. Тальрозе РАН, 119334 Москва jan@chph.ras.ru

<sup>2</sup>Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, 119991 Москва

<sup>3</sup>Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 115409 Москва

<sup>4</sup>Томский политехнический университет, 634050 Томск

Левитационно-струйным методом Гена — Миллера синтезированы частицы алюминия диаметром ≈50 нм, на поверхности которых сформированы покрытия из оксида алюминия или триметилсилоксана. Нанокомпозиты октоген/алюминий, изготовленные путем распылительной сушки суспензии или сухого механического смешения, исследованы методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии и локального рентгеноспектрального анализа. Изучены закономерности горения этих смесей при изменении размера частиц компонентов и состава покрытия на частицах металла. Установлено, что при хранении в насыпном виде композитов, полученных методом распылительной сушки, происходит рост кристаллов октогена, что приводит к росту скорости горения прессованных образцов от 19 до 55 мм/с в диапазоне давления 3÷10 МПа, при этом показатель степени в зависимости скорости горения от давления изменяется от 0.34 до 0.84.

Ключевые слова: наноалюминий, левитационно-струйный метод, барьерное покрытие, распылительная сушка, горение, ультрадисперсный октоген.

# ВВЕДЕНИЕ

Октоген и алюминий являются одними из основных компонентов современных высокоэнергетических составов. При введении в такие составы наноразмерных частиц алюминия вместо частиц металла микронного размера необходимо, помимо равномерности их распределения внутри образца, учитывать и такие характеристики, как химический состав и толщина поверхностного слоя. Состояние барьерного покрытия наночастиц алюминия влияет как на процесс горения наноалюминия, так и на процессы разложения и горения других компонентов, в частности октогена.

Влияние химического состава покрытия

частиц алюминия на горение и детонацию энергетических составов описано в литературе [1–6]. Так, например, установлено, что при постдетонационном догорании скорость окисления частиц наноалюминия с покрытием из олеиновой кислоты значительно выше, чем для частиц с оксидным или фторполимерным покрытием [1].

О влиянии соотношения размеров частиц алюминия и окислителя в высокоэнергетических составах на скорость их горения сообщается в работах [7, 8]. В частности, скорость горения состава на основе перхлората аммония и алюминия повышается на  $80 \div 100$  % при использовании наноалюминия вместо микронного порошка [7].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния химического состава поверхностного слоя наночастиц алюминия, размера частиц компонентов и способа приготовления смеси на горение состава октоген/алюминий. Смеси 75 % (по массе) нитрометана и 25 % металла готовили распылительной сушкой суспензии наночастиц алюминия в растворе окто-

Работа выполнена при частичном финансировании Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 11-03-0919-а) и за счет субсидий в рамках реализации программы повышения конкурентоспособности ТПУ.

<sup>©</sup> Жигач А. Н., Лейпунский И. О., Пивкина А. Н., Муравьёв Н. В., Моногаров К. А., Кусков М. Л., Афанасенкова Е. С., Берёзкина Н. Г., Пшеченков П. А., Брагин А. А., 2015.

гена или сухим механическим смешением.

# ЭКСПЕРИМЕНТ

# Получение наноалюминия и формирование покрытия

Нанодисперсные частицы алюминия синтезированы левитационно-струйным методом Гена — Миллера на установке МИГЕН [9]. В процессе синтеза капля расплавленного алюминия разогревалась и испарялась в электромагнитном поле противоточного индуктора в потоке инертного газа-носителя внутри кварцевой трубки, пары металла конденсировались и выносились газом-носителем в холодную зону для последующей химической обработки поверхности [10]. Для формирования оксидного покрытия на поверхности наночастиц алюминия в поток газа-носителя ниже капли расплавленного металла подмешивался кислород. Триметилсилоксановое покрытие наносилось путем введения смеси паров гексаметилдисилазана с аргоном в поток газа-носителя ниже зоны конденсации паров металла. Предварительно аргон проходил через барботер с гексаметилдисилазаном. Убыль массы капли за счет испарения непрерывно компенсировалась подачей алюминиевой проволоки со скоростью 2.2 г/ч. Далее в тексте образец наноалюминия с оксидным покрытием обозначен как Al-O, а с триметилсилоксановым покрытием — Al-S.

#### Способы смешения наноалюминия и октогена

Для получения бинарных смесей применяли два метода смешения компонентов.

1. Распылительная сушка суспензии наночастиц алюминия в 1%-м растворе октогена в ацетоне [11]. При распылении давление воздуха на входе в распылитель составляло 0.20 МПа, расход воздуха —  $33 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$ , расход суспензии (раствора) —  $0.2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$ . Для обеспечения стабильности суспензии проводилась ее непрерывная обработка ультразвуком в емкости распылителя. В течение одного цикла распылялось около  $0.35 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$  суспензии, при этом до 85 % сухого вещества суспензии улавливалось фильтром. Дополнительно методом распылительной сушки 1%-го раствора октогена в ацетоне был синтезирован порошок ультрадисперсного октогена (*u*-HMX).

2. Механическое смешение наночастиц алюминия с покрытием и частиц октогена, как микроразмерных, так и ультрадисперсных (*u*-HMX).

Описание исследованных образцов представлено в табл. 1.

# Методы исследования полученных материалов

Морфология порошков наноалюминия определялась методом просвечивающей электронной микроскопии (FEI Tecnai  $G^2$ ) (ПЭМ). Структура смесей исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии (Philips SEM-515) (СЭМ). Распределение частиц алюминия в прессованных образцах изучалось электронно-зондовым методом на сканирующем микроскопе Camebax MBX-1 по характеристическому излучению алюминия. Фазовый состав смесей и прессованных образцов определялся на рентгеновском дифрактометре АДП-1. Удельная поверхность частиц алюминия определялась методом Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) с помощью газометра ГХ-1. Массовое содержание металлического алюминия в порошках измерялось

Таблица 1
-----------

Образец	Октоген	Алюминий	Метод смешения		
$({\rm HMX}/{\rm Al}\text{-}{\rm O})_{\kappa}$	1%-й раствор в ацетоне	НаноАl с оксидным покрытием (Al-O)	Deeman		
$({\rm HMX}/{\rm Al-S})_{\kappa}$	1%-й раствор в ацетоне	HahoAl с триметилсилоксановым покрытием (Al-S)	гаспылительная сушка — композит		
HMX/Al-O	Микронный порошок $(\langle D_m \rangle = 60 \text{ мкм})$	НаноАl с оксидным покрытием (Al-O)	M		
u-HMX/Al-O	Ультрадисперсный, получен распылительной сушкой	HahoAl с оксидным покрытием (Al-O)	Механическое смешение		

### Исследованные бинарные составы

волюметрическим методом по выделению водорода в реакции с 10%-м раствором КОН.

Для определения скорости горения использовались цилиндрические образцы диаметром 8 мм, изготовленные методом холодного одностороннего прессования смесей при давлении 300 МПа и бронированные по боковой поверхности эпоксидным составом. Образцы сжигали в бомбе постоянного давления объемом 1.5 л в среде азота при давлении 3 ÷ 10 МПа.

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Характеризация порошков наноалюминия

Синтезированные наночастицы алюминия имеют преимущественно сферическую форму (рис. 1,*a*), и их распределение по размерам не зависит от вида покрытия (рис. 1,*б*). Средний линейный  $\langle D \rangle$  и среднемассовый  $\langle D_m \rangle$  диаметры частиц определяли по результатам обработки не менее 1 500 ПЭМ-изображений наночастиц с использованием формул

$$\langle D \rangle = \sum_{i=1}^{N} D_i / N, \quad \langle D_m \rangle = \sum_{i=1}^{N} D_i^4 / \sum_{i=1}^{N} D_i^3.$$

В табл. 2 приведены размеры частиц, удельная площадь поверхности  $(S_{yx})$  порошков и содержание в образцах активного алюминия в зависимости от времени хранения в негерметичной таре при нормальных условиях.

Начальная активность порошков измерялась в течение 24 ч после пассивации и выгрузки наноалюминия из установки. При хранении порошков в комнатных условиях при температуре  $22 \div 25$  °C и влажности воздуха  $50 \div 80$  % в негерметичной таре в течение 30 сут их активность снижалась на  $4 \div 9$  %, а при дальнейшем хранении (до 60 сут) практически не изменялась. Отметим, что активность порошков





Рис. 1. Характерное ПЭМ-изображение частиц наноразмерного алюминия Al-O (a) и плотность распределения частиц Al-O и Al-S по размерам ( $\delta$ )

не зависит от вида покрытия поверхности наночастиц алюминия (оксидное или триметилсилоксановое).

Таблица 2

Образец	$\langle D \rangle$ , нм	$\langle D_m \rangle$ , нм	$S_{\rm yg},{\rm m}^2/{\rm f},{\rm БЭТ}$	Содержание Al, % (по массе), при времени хранения		
				24 ч	30 сут	60 сут
Al-O	48	86	$36\pm2$	$72.5 \pm 1.5$	$65.8\pm0.8$	$64.4 \pm 1.7$
Al-S	54	107	$32\pm4$	$74.5\pm1.4$	$66.9 \pm 1.8$	$66.6\pm0.4$

Основные характеристики порошков алюминия

Частицы исходного порошка октогена размером  $2 \div 200$  мкм, имеющие кристаллическую огранку, являются *β*-модификацией октогена (рис. 2). Ультрадисперсный октоген и-НМХ представляет собой субмикронный порошок, состоящий преимущественно из ү-фазы с включениями α-HMX. Помимо кристаллических пиков октогена, наблюдается аморфное гало, что свидетельствует о значительном количестве аморфной фазы. На дифрактограмме образца, хранившегося в течение 150 сут при комнатных условиях, отмечаются пики  $\beta$ -фазы октогена и уменьшенное гало, обусловленное аморфной фазой. Таким образом, при синтезе и при хранении ультрадисперсного порошка октогена происходит изменение его кристаллической структуры.

После 5 сут хранения размер частиц нанокомпозитов (HMX/Al-S)<sub>к</sub> и (HMX/Al-O)<sub>к</sub> не превышает 10 мкм (рис. 3, a, e). Наночастицы алюминия равномерно распределены в матрице октогена, а нитрамин представлен  $\alpha$ - и  $\gamma$ -кристаллическими модификациями, как и образец *u*-HMX.

При длительном хранении в течение 150 сут при температуре  $22 \div 25$  °C и влажности воздуха  $50 \div 80$  % в негерметичной таре структура нанокомпозитов изменяется. Так, в образце (HMX/Al-S)<sub>к</sub> происходит сегрегация наноалюминия, кристаллическая огранка частиц октогена становится более выраженной (рис. 3,*б*). В образце (HMX/Al-O)<sub>к</sub>, по-



Рис. 2. Дифрактограммы порошков октогена: 1 — исходный порошок, 2–4 — ультрадисперсный порошок и-НМХ при сроках хранения 5 (2), 30 (3) и 150 сут (4)



Рис. 3. Характерные СЭМ-изображения нанокомпозитов, полученных распылительной сушкой:

а,  $\delta$  — (HMX/Al-S)<sub>к</sub>, 5 и 150 сут хранения, *в*, *г* — (HMX/Al-O)<sub>к</sub>, 5 и 150 сут хранения соответственно; стрелками отмечены наночастицы алюминия

мимо кристаллизации октогена и вытеснения наноалюминия в межкристаллитное пространство, наблюдается также укрупнение частиц нитрамина, в результате формируются кристаллы преимущественно столбчатого габитуса, окруженные сегрегированными наночастицами Al-O (рис. 3, z). Рентгенофазовый анализ образца, проведенный через 150 сут хранения нанокомпозита, не выявил новых кристаллических фаз октогена, но показал существенное увеличение интенсивности пиков  $\alpha$ - и  $\gamma$ -модификаций по сравнению с их значениями для исходного материала, что подтверждает продолжение процесса кристаллизации матрицы во время хранения.

После прессования заряды из нанокомпозитов состоят из кристаллитов октогена микронного размера и заполняющей промежутки между ними мелкодисперсной фазы, включающей в себя частицы октогена и алюминиевого наполнителя. В образцах нанокомпозита (HMX/Al-O)<sub>к</sub> наблюдаются в основном пластинчатые, параллельные друг другу кристаллиты  $\alpha$ -HMX неправильной формы, ориентированные преимущественно перпендикулярно оси образца. В прессованных образцах нанокомпозита (HMX/Al-S)<sub>к</sub> октоген представлен преимущественно кристаллическими а-и у-фазами. Следует отметить, что на дифрактограммах прессованных образцов обоих композитов присутствуют также малоинтенсивные пики  $\beta$ -модификации октогена.

Рентгенофазовый анализ прессованных нанокомпозитов после хранения не выявил существенных морфологических изменений, в отличие от «состарившихся» образцов насыпной плотности.

#### Распределение алюминия в прессованных зарядах

Для оценки равномерности распределения алюминия проведено сравнительное исследование продольных (вдоль оси прессования) и поперечных сколов прессованных образцов обоих нанокомпозитов ((HMX/Al-S)<sub>к</sub> и (HMX/Al-O)<sub>к</sub>) и заряда, изготовленного путем прессования механической смеси октогена и наноалюминия Al-O. Результаты показали, что изученные образцы содержат микродефекты и области с повышенным локальным содержанием алюминия. Размер зоны неоднородности распределения алюминия в прессованном заряде для нанокомпозитов составляет  $\approx 5$  мкм, в



Рис. 4. Изображения, полученные в режиме регистрации характеристического излучения Al ( $K_{\alpha}$ ) для прессованных зарядов (плотность светлых точек пропорциональна концентрации алюминия):

 $a - (HMX/Al-S)_{\kappa}$ , распылительная сушка суспензии,  $\delta - HMX/Al-O$ , сухое механическое смешение,  $e - \kappa$ онцентрация Al вдоль линий 1 и 2

в прессованных образцах			
Состав	Метод смешения	Направление скола	Локальная неоднород- ность, %
$({\rm HMX}/{\rm Al\text{-}O})_{\kappa}$		Продольное	$15\pm1$
	Распылитель- ная сушка	Поперечное	$21\pm5$
$(\rm HMX/Al\text{-}S)_{\kappa}$		Продольное	$32\pm7$
		Поперечное	$21\pm2$
HMX/Al-O	Механическое смешение	Продольное	$90\pm 6$

# Таблица З

Локальная неоднородность распределения алюминия в прессованных образцах

то время как для механической смеси эта величина на порядок больше и сравнима с размером частиц октогена (рис. 4).

Неравномерность распределения алюминия в заряде можно охарактеризовать отношением дисперсии локальной интенсивности характеристического излучения по выбранной линии сканирования к среднему значению интенсивности по этой линии. Приведенные в табл. 3 значения неравномерности распределения алюминия в прессованных зарядах свидетельствуют о значительно более равномерном перемешивании компонентов при смешении октогена и наноалюминия методом распылительной сушки по сравнению с механическим смешением частиц компонентов.



Рис. 5. Зависимости скорости горения от давления для механических смесей ультрадисперсного октогена *u*-HMX и наноалюминия Al-O при различных сроках хранения образцов

## Закономерности горения

В табл. 4 приведены результаты экспериментов по определению скорости горения в среде азота при начальном давлении 3÷10 МПа образцов из нанокомпозитов, полученных распылительной сушкой, а также из механических смесей октогена и наноалюминия Al-O.

Скорость горения состава *u*-HMX/Al-O возрастает при хранении, при этом значительно увеличивается степенной показатель в законе горения: с 0.32 до 0.76 (рис. 5). Учитывая, что при длительном хранении активность на-

Таблица 4

Состав	Метод смешения	Срок хранения, сут	и, мм/с (6 МПа)	$(3 \div 10 \text{ M}\Pi a)$
HMX	Исходный порошок	_	$9.8\pm0.3$	$0.81\pm0.02$
(HMX/Al-O) <sub>K</sub>	Распылительная сушка	<5	$20.8\pm0.8$	$0.66\pm0.04$
		150	$28.8\pm0.9$	$0.71\pm0.02$
$(\mathrm{HMX}/\mathrm{Al}\text{-}\mathrm{S})_{\kappa}$	Распылительная сушка	<5	$19.2\pm0.6$	$0.84\pm0.02$
		150	$18.4\pm0.6$	
u-HMX/Al-O	Механическое смешение	<5	$20.6\pm0.6$	$0.32\pm0.05$
		30	$24.3\pm0.8$	$0.67\pm0.04$
		150	$38.6 \pm 1.2$	$0.76\pm0.02$
HMX/Al-O	Механическое смешение	30	$86 \pm 3$	—

Параметры горения исследованных составов

ноалюминия сохраняется (см. табл. 2), обнаруженное увеличение скорости правомерно связать с морфологическими изменениями порошка *u*-HMX.

Сравнение параметров горения нанокомпозитов  $(HMX/Al-S)_{\kappa}$  и  $(HMX/Al-O)_{\kappa}$ , различающихся только видом покрытия частиц алюминия, показывает, что скорость горения свежеприготовленных образцов практически одинакова. После длительного хранения скорость горения нанокомпозита  $(HMX/Al-O)_{\kappa}$  возрастает, в то время как для  $(HMX/Al-S)_{\kappa}$  она не изменяется. Как отмечалось выше, в процессе хранения нанокомпозитов происходит укрупнение кристаллов октогена, причем более выражен рост кристаллов у композита  $(HMX/Al-O)_{\kappa}$ .

Принято считать, что чем меньше размеры частиц компонентов, тем больше поверхность контакта между частицами, тем выше эффективная скорость химической реакции между компонентами. Такой подход применим к анализу твердофазных превращений. Однако в данной работе получен противоположный эффект — скорость горения возрастает при увеличении размера кристаллов октогена. Отметим, что «обратную» зависимость скорости горения от размера частиц октогена наблюдали и авторы работы [12]. Бэкстэд [13] модифицировал модель горения [14] на случай горения составов с частицами октогена и показал, что в композициях октоген/наполнитель крупные частицы нитрамина горят со скоростью монотоплива, а роль диффузионного пламени, образующегося при взаимодействии продуктов разложения октогена и наполнителя, невелика. При использовании мелких частиц октогена, напротив, диффузионные пламена играют ведущую роль и определяют процесс распространения волны горения, при этом скорость горения состава снижается. При хранении нанокомпозитов происходит укрупнение частиц октогена, скорость горения увеличивается, показатель степени в законе горения также возрастает и приближается к значению для монотоплива октогена  $(0.81 \pm 0.02)$ .

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что синтезированные методом распылительной сушки нанокомпозиты октоген/алюминий отличаются более равномерным распределением компонентов по сравнению с механической смесью. Состав барьерного покрытия на поверхности наноалюминия определяет структурные изменения в композите, происходящие при хранении. Показано, что «старение» нанокомпозитов с алюминием, имеющим оксидное покрытие, в отличие от триметилсилоксанового, сопровождается укрупнением частиц октогена. В свою очередь, увеличение размера частиц октогена приводит к росту скорости горения и приближению степенного показателя в зависимости скорости горения от давления к значению, характерному для монотоплива октогена.

Установленное в работе влияние вида покрытия алюминия на рост кристаллов октогена при хранении синтезированных нанокомпозитов открывает возможности целенаправленного изменения микроструктуры композитов для расширения пределов регулирования их энергобаллистических характеристик.

Авторы благодарят О. М. Жигалину (Институт кристаллографии им. Н. А. Шубникова РАН) за помощь в электронномикроскопической характеризации порошков наноалюминия.

# ЛИТЕРАТУРА

- Lewis W. K., Rumchik C. G., Smith M. J., Fernando K. A. S., Crouse C. A., Spowart J. E., Guliants E. A., Bunker C. E. Comparison of post-detonation combustion in explosives incorporating aluminum nanoparticles: Influence of the passivation layer // J. Appl. Phys. — 2013. — V. 113. — 044907. — DOI: 10.1063/1.4790159.
- Lewis W. K., Harruff B. A., Gord J. R., Rosenberger A. T., Sexton T. M., Guliants E. A., Bunker C. E., Christopher E. Chemical dynamics of aluminum nanoparticles in ammonium nitrate and ammonium perchlorate matrices: Enhanced reactivity of organically capped aluminum // J. Phys. Chem. — 2013. — V. 115, № 1. — P. 70–77. — DOI: 10.1021/jp107264h.
- Hou C. H., Geng X. H., An C. W., Wang J. Y., Xu W. Z., Li X. D. Preparation of Al nanoparticles and their influence on the thermal decomposition of RDX // Centr. Eur. J. Energ. Mater. — 2013. — V. 10, N 1. — P. 123–133.
- 4. Фролов Ю. В., Пивкина А. Н., Моногаров К. А., Иванов Д. А., Мудрецова С. Н., Мееров Д. Б. Структура частиц и параметры горения составов с наноалюминием // Хим. физика. 2008. № 6. С. 52–55.
- Shufeng Wang, Yanqiang Yang, Hyunung Yu, Dlott D. D. Dynamical effects of the oxide layer in aluminum nanoenergetic materials // Propel., Explos., Pyrotech. — 2005. — V. 30, N 2. — P. 148–155. — DOI: 10.1002/prep.200400097.

- 6. Reese D. A., Son S. F., Groven L. J. Preparation and characterization of energetic crystals with nanoparticle inclusions // Propel., Explos., Pyrotech. 2012. V. 37, N 6. P. 635–638. DOI: 10.1002/prep.201200142.
- Jayaraman K., Anand K. V., Chakravarthy S. R., Sarathi R. Effect of nano-aluminum in plateau-burning and catalyzed composite solid propellant combustion // Combust. Flame. — 2009. — V. 156, N 8. — P. 1662–1673. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2009.03.014.
- Бернер М. К., Зарко В. Е., Талавар М. Б. Наночастицы энергетических материалов: способы получения и свойства (обзор) // Физика горения и взрыва. — 2013. — Т. 49, № 6. — С. 3–30.
- Жигач А. Н., Кусков М. Л., Лейпунский И. О., Стоенко Н. И., Сторожев В. Б. Получение ультрадисперсных порошков металлов, сплавов, соединений металлов методом Гена — Миллера: история, современное состояние, перспективы // Рос. нанотехнологии. — 2012. — Т. 7, № 3-4. — С. 28–37.
- 10. Жигач А. Н., Лейпунский И. О., Кусков М. Л., Пшеченков П. А., Березкина Н. Г.,

**Ларичев М. Н., Красовский В. Г.** Синтез покрытий на поверхности ультрамелкодисперсных частиц алюминия // Хим. физика. — 2002. — Т. 21, № 4. — С. 72–78.

- Жигач А. Н., Лейпунский И. О., Березкина Н. Г., Пшеченков П. А., Зотова Е. С., Кудров Б. В., Гогуля М. Ф., Бражников М. А., Кусков М. Л. Алюминизированные нанокомпозиты на основе нитраминов: методика получения и исследование структуры // Физика горения и взрыва. — 2009. — Т. 45, № 6. — С. 35–47.
- Sumi K., Kubota N., Andoh E., Shiromoto K. Gas-phase details of HMX-based CMDB propellants // Proc. 12th Intern. Symp. Space Technology and Science, Tokyo, 1977. — P. 483– 488.
- Backstead M. W., McCarty K. P. Modeling calculations for HMX composite propellants // AIAA Journal. — 1982. — V. 20, N 1. — P. 106– 115. — DOI: 10.2514/3.51055
- Beckstead M. W., Derr R. L., Price C. F. A model of composite solid-propellant combustion based on multiple flames // AIAA Journal. — 1970. — V. 8, N 12. — P. 2200–2207.

Поступила в редакцию 24/VI 2014 г., в окончательном варианте — 2/IX 2014 г.