



КРАВЧЕНКО О.П., канд. техн. наук, Национальный технический университет Украины "КПИ"

КРАВЧЕНКО С.А., канд. хим. наук, Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ГОЛОЛЕДООБРАЗОВАНИЯ НА ВОЗДУШНЫХ ЛЭП (обзор)

Гололедообразование на воздушных линиях электропередач является серьезной проблемой в странах с холодным климатом, в частности и в Украине. Нарастание льда и выпадение мокрого снега на токонесущие провода и анкерные опоры приводит к их разрушению. Основная стратегия борьбы с этими процессами состоит в предотвращении гололедообразования на поверхности конструкций воздушных ЛЭП. Достижения в области нанотехнологий и материаловедения привели к разработкам новых методов в этой области. В обзоре представлены новейшие концепции в разработке покрытий, предотвращающих гололедообразование и различные материалы, используемые для уменьшения адгезии льда к поверхности.

Введение. Атмосферное обледенение оказывает огромное влияние на разнообразные технические конструкции во многих странах мира. Проблемы, связанные с гололедообразованием на конструктивных частях механизмов и сооружений возникают в странах с холодным климатом, в частности это США, Канада, Россия, Великобритания, скандинавские страны, и даже Япония [1–7]. Украина не является исключением из этого ряда [8].

Поэтому линии электропередач, ветряные турбины, телекоммуникационные вышки или высокие мачты, лыжные подъемники и другие сооружения разработаны таким образом, чтобы они могли противостоять различным нагрузкам и другим неблагоприятным последствиям, вызванным процессами, которые возникают при обледенении и воздействии мокрого снега. В особенности это касается механической прочности конструкций, на которые воздействуют ледовые нагрузки и эксплуатационной надежности работающих систем.

Что касается систем, функционирующих в электроэнергетике, то нарастание тяжелого льда и мокрого снега на проводах заземления и токонесущих частях воздушных линий электропередач может привести к длительным перебоям в обеспечении электроэнергией. Таким образом, борьба с гололедообразованием на воздушных линиях электропередач является первоочередной задачей. Поскольку электрические системы постоянно расширяются, это приводит к усложнению такого рода задач, которые связаны как с предотвращением образования льда, так и с его удалением с конструкций линий электропередач. Во всех развитых странах для решения этой проблемы проводятся значительные исследования и разрабатываются широкомасштабные технологии.

Основываясь на опыте, который был приобретен при эксплуатации линий электропередач по всему миру, были выдвинуты две различные стратегии в отношении борьбы с гололедообразованием: а) методы, связанные с устранением образовавшегося льда (de-icing methods) и б) методы, направленные на предотвращение гололедообразования (anti-icing methods) [9, 10].

Для предотвращения аварий, электроэнергетики стремятся строить воздушные линии таким образом, чтобы они были способны выдерживать максимальную нагрузку, связанную с гололедообразованием. Обычно это предполагает усиление анкерных опор и проводов. Когда определенное количество льда накапливается на ЛЭП, его сбрасывают с проводов посредством определенных операций. Этот метод (de-icing method) требует специальных систем обнаружения льда (системы мониторинга гололедообразования), чтобы отслеживать накопление льда со временем, контролируя нагрузку, воздействующую на воздушный провод.

Вторая стратегия в борьбе с гололедообразованием на ЛЭП заключается в предотвращении обледенения проводов (anti-icing method).

В обычной классификации эти методы (de-icing и anti-icing methods) подразделяются на четыре категории, которые основаны на физических принципах, используемых для удаления льда [11, 12]: пассивные, термические, механические и смешанные. Существуют и другие классификации описываемых методов [13].

Основные усилия предпринимаются на разработку различных методик активного удаления льда с поверхности проводов [12]. Однако, на современном этапе, все большее внимание исследователей фокусируется на понимании базовых механизмов адгезии льда к поверхностям и разра-



ботку поверхностей, предотвращающих гололедообразование, с наиболее фундаментальной точки зрения. Недавние успехи в изучении механизма адгезии льда, наряду с открытиями в области нанотехнологий и новых материалов, привели к разработкам новых методов предотвращения гололедообразования.

Постановка задачи.

Данная публикация представляет собой обзор самых последних концепций в разработке покрытий, предотвращающих гололедообразование и различных материалов, используемых для уменьшения адгезии льда к поверхности.

Причина, по которой проблема создания новых противогололедообразующих покрытий в электроэнергетике привлекают к себе повышенное внимание, заключается в том, что такие покрытия требуют малых экономических затрат. Так, общая стоимость процедуры создания такого покрытия будет меньшей, чем стоимость, которая включает в себя производство обычных проводов, их поддержание и затраченную энергию, необходимой для механического или термического удаления гололеда с их поверхности [14].

Изложение основного материала исследования. Изучение адгезии льда и недавние успехи, как в материаловедении, так и в химии поверхности, снова возродили интерес к айсфобным материалам (айсфобность является частным случаем гидрофобности – отталкиванием молекул воды от поверхности гидрофобного материала). Была установлена устойчивая корреляция между гидрофобностью и прочностью адгезии льда к поверхности [15], было показано, что увеличение гидрофобности поверхности приводит к ослаблению адгезии льда. Количественной характеристикой гидрофобности является угол смачивания (УС), который образуется между поверхностями капли воды и материала в точке соприкосновения (Рис.1).

Гидрофобные поверхности получают главным образом двумя способами. Один из них заключается в покрытии поверхности материалом, характеризующимся низкой поверхностной энергией, что приводит к увеличению угла смачивания ($УС > 90^\circ$). Другой способ представляет собой увеличение степени шероховатости поверхности, как провода, так и гидрофобного материала [16]. Было показано, что гидрофобность поверхности значительно увеличивается при увели-

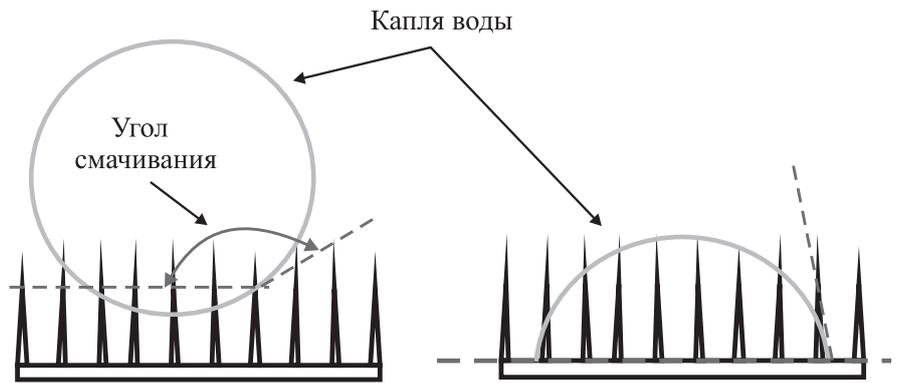
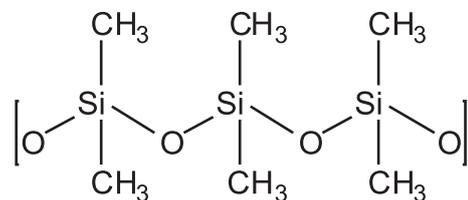


Рис. 1. Капля воды на поверхности

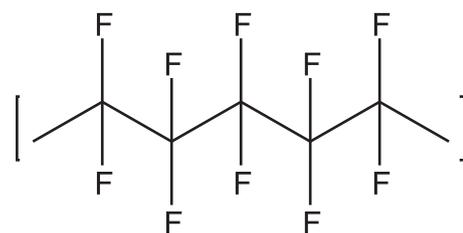
чению степени шероховатости. Фактически, шероховатая поверхность позволяет создать такую текстуру материала, при которой капля воды входит в соприкосновение с воздухом, заключенным в порах, минимально взаимодействуя с материалом, что также приводит к увеличению угла смачивания (Рис.1).

До сегодняшнего дня разработано много методов получения гидрофобных и сверхгидрофобных поверхностей. Нас в первую очередь интересуют методы, позволяющие получать в больших масштабах материалы, которые могут быть применимы для воздушных ЛЭП. Описываемые покрытия и методы их формирования условно можно разделить следующим образом:

- 1) нанесение гидрофобных и айсфобных красок и полимеров;
- 2) формирование самоорганизующихся монослоев (self-assembled monolayers (SAM));
- 3) нанесение алмазно-подобных покрытий (diamond-like coatings (DLC));
- 4) формирование электрокомпозитных по-



1 (PDMS)



2 (PTFE)

Рис. 2. Химические структуры PDMS и PTFE

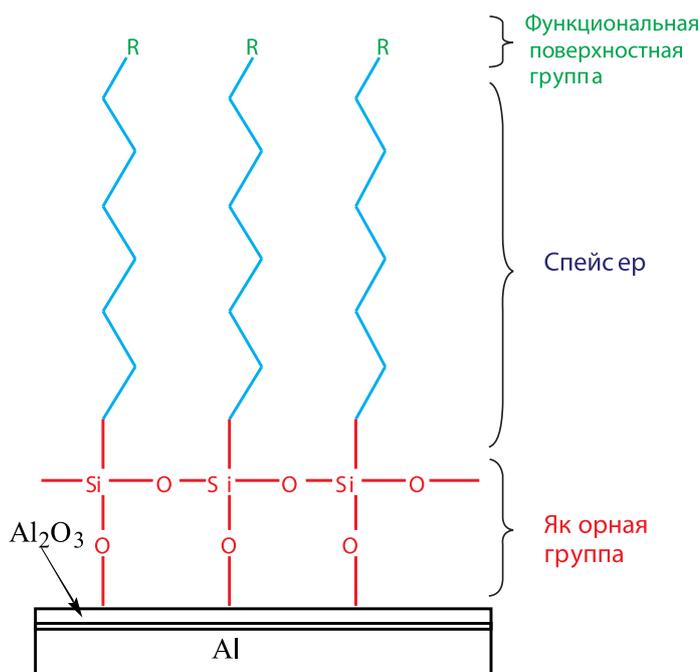


Рис. 3. SAM сформированный на поверхности алюминиевого провода

крытий. Рассмотрим эти методы более подробно.

Нанесение гидрофобных и айсфобных красок и полимеров. Поиск материалов с наиболее возможно низкой поверхностной энергией является главной задачей в разработке покрытий, обладающих противогололеобразующими свойствами [17, 18]. Самыми лучшими, на сегодняшний день являются следующие материалы: полидиметилсилоксан или силикон 1 (poly-dimethyl-siloxane (PDMS)) и политетрафторэтилен 2 (poly-tetrafluoro-ethylene (PTFE)), которые характеризуются очень низкими величинами поверхностной энергии (Рис. 2) [19, 20].

Поэтому неудивительно, что большинство исследовательских усилий было направлено на изучение свойств покрытий, приобретаемых при использовании этих веществ [17]. Нанесение таких покрытий производится распылением растворов полимеров или полиакрильных красок, в которых эти полимеры растворены [21].

Некоторые исследователи обнаружили, что лучшие результаты при использовании покрытий

такого типа могут быть получены смешением полисилоксановых и фторуглеродных материалов [22].

Формирование самоорганизующихся монослоев (SAM). Для того, чтобы получить максимальное отталкивание молекул воды от поверхности, необходимо, чтобы гидрофобные группы $-CH_3$ and $-CF_2$, которые присутствуют в PDMS и PTFE (Рис. 2) были расположены максимально близко к поверхности [21]. Привлекательной технологией для получения таких ориентированных слоев является использование SAM (самоорганизованных монослоев). SAM – это молекулярные пленки, которые произвольно формируются на поверхности материала при его погружении в соответствующий раствор с необходимыми веществами. Молекула такого вещества состоит из трех частей: а) функциональной гидрофобной группы; б) спейсера и в) якоря, посредством которого происходит ковалентное связывание молекулы с поверхностью провода. На Рис. 3 показаны особенности строения получаемого покрытия [23, 24].

Якорная группа представляет собой производное алкоксисилана, которое образует ковалентную связь с атомами кислорода пленки окиси алюминия. Спейсерная группа состоит из длинной углеводородной цепи, а функциональная группа отвечает за требуемые поверхностные свойства. В случае айсфобных свойств в качестве R используются метильная (CH_3) и трифторметильная (CF_3) группы [25]. Стоит особо указать, что при помощи метода формирования самоорганизующихся монослоев были получены наноструктурированные сверхгидрофобные покрытия [26]. Они были сформированы посредством SAM при помощи n-октадецилтриметоксисилана ($H_3C(CH_2)_{17}Si(OCH_3)_3$) и 3,3,3-трифторпропилтриметоксисилана ($F_3C(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$) из газовой фазы на пористом алюминии.

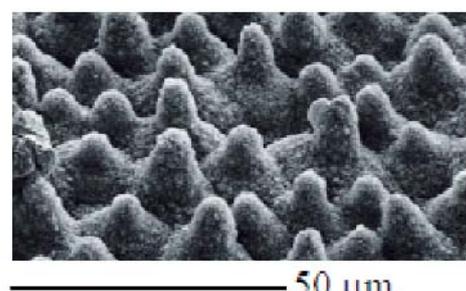
Использование SAM в качестве покрытий, применяемых для предотвращения гололедооб-



а



б



в

Рис. 4. Капли воды на листке лотоса: а – общий вид; б – высокий УС капли на поверхности; в – микроструктура листка



разования, является наиболее перспективным методом в этом направлении. К преимуществам данной технологии можно отнести низкую себестоимость исходных продуктов, простую технологию нанесения покрытия, которая не требует значительных материальных затрат.

Нанесение алмазно-подобных покрытий (DLC). Одним из перспективных методов для получения айсфобных покрытий является получение DLC [27]. DLC характеризуется высокой механической прочностью, химической инертностью и более длительным сроком службы по сравнению с SAM. DLC не применяется сам по себе, так как он не относится к гидрофобным материалам. DLC можно использовать для создания шероховатых поверхностей и сцепляющего слоя, на который наносится гидрофобный материал. Недавние исследования продемонстрировали высокий потенциал ультра-тонких пленок, основанных на DLC, который связан с фторуглеродами (CF_x) [28]. Получаемые обычной технологией PEVD (Plasma Enhanced Vapour Deposition – нанесение покрытия плазменно-усиленным испарением), эти покрытия выявили высокую гидрофобность, наряду с высокой адгезией к алюминию и фарфору, и хорошими механическими свойствами. В течение процесса PEVD образуются высоко реактивные радикалы CF₂^{*} и CF₃^{*}, которые последовательно наносятся на требуемую поверхность, формируя плотные, жесткие, хорошо сцепленные с поверхностью слои. Сообщалось также, что добавление гидрофобных полимеров (PTFE или PDMS) в процессе нанесения DLC значительно увеличило гидрофобность материала, что привело к возникновению новых DLC-полимер гибридных материалов [29]. Эта технология также может быть использована для получения микро-структурированных поверхностей, чтобы сделать их сверхгидрофобными.

Шероховатость оказывает значительное влияние на гидрофобные свойства заданной поверхности. В природе можно найти многочисленные примеры, где поверхность некоторых растений или животных проявляет сверхгидрофобные свойства, например лотос [30] (Рис. 4.).

Качественное определение и количественная оценка сверхгидрофобности на основе модели Венцеля–Касье приведена в работе [16]. Разнообразные исследования можно обнаружить в литературе по получению сверхгидрофобных микро- и нано-структурированных поверхностей. Такие пористые структуры были созданы травлением требуемого субстрата [31], осаждением наночастиц оксидов [32], при помощи нанолитографии [33] и электроосаждения полимеров [34].

Чтобы увеличить гидрофобность получаемых структур, производилось нанесение тонких пленок соединений с низкой поверхностной энергией, используя различные технологии, такие как PEVD, нанесение SAM, пассивация жирными кислотами [35]. Обзор по этой теме можно найти в публикации [36]. Следует отметить, что на данном этапе покрытия, которые были получены описываемыми методами, были исследованы только с точки зрения их гидрофобных свойств. Изучение особенности адгезии льда к таким поверхностям пока не проводились, однако эти материалы представляют большой потенциал для получения покрытий, предотвращающих гололедообразование.

Несмотря на то, что с помощью PEVD могут быть получены покрытия с очень хорошими механическими свойствами, существуют некоторые ограничения для широкого применения этой технологии: высокая стоимость и трудность расположения в зоне напыления больших по размеру и сложных по форме деталей.

Электрокомпозиционные покрытия. Металл-PTFE композиты, получаемые электроосаждением или химическим восстановлением, могут быть использованы в качестве гидрофобных покрытий. Так, Ni-P-PTFE-покрытия, которые проявили высокие гидрофобные свойства (УС > 110°), были получены химическим восстановлением ионов никеля в полимерной матрице [37, 38] (Рис. 5.).

Кроме этого, методом электролитического осаждения были получены ультра-диспергированные наноразмерные (300 nm) PTFE частицы в матрице из никеля [39]. В этой работе было показано, что УС изменялся с 123° до 155° при увеличении концентрации PTFE наночастиц с 28 % до 47 %-содержания наночастиц в металлической матрице.

Поскольку гидрофобность напрямую влияет на прочность адгезии льда к поверхности, даль-

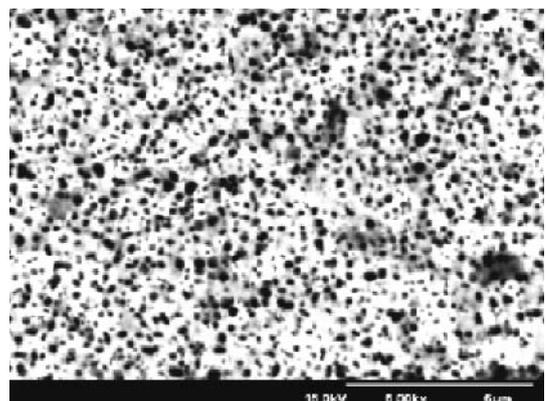


Рис. 5. Микрография Ni-P-PTFE-покрытия, полученная с помощью СЭМ (черные точки соответствуют PTFE-частицам)



нейшие исследования электрокомпозитных материалов относительно их противогололедообразующих свойств представляют несомненный интерес. Следует отметить, что технологии электролитического осаждения относятся к дешевым методам нанесения покрытий, при которых без особых трудностей могут быть обработаны детали любых размеров и форм.

Выводы. Для того, чтобы уменьшить адгезию льда к поверхности, необходимо чтобы эта поверхность была модифицирована или покрыта материалом, который способен на молекулярном или кристаллическом уровне мгновенно разрушать структуру льда, образующегося вблизи поверхности. Для достижения этой цели можно использовать следующие стратегии:

1. Применение материала, который обладает низкой поверхностной энергией;
2. Создание на микро- или нано- размерном уровне поверхностной неоднородности, которая обеспечивает неравномерное распределение механического напряжения внутри льда, находящегося вблизи поверхности;
3. Обеспечение наличия миниатюрных воздушных полостей между льдом и покрытием для нарушения связывания льда с поверхностью;
4. Достижение оптимальной степени шероховатости для обеспечения распространения трещин во льду.

Все четыре стратегии используются при разработке новых материалов и методов с целью предотвращения гололедообразования на ЛЭП.

Качественные противогололедообразующие покрытия для проводов ВЛ были получены нанесением гидрофобных и айсфобных красок и полимеров, основанных на силиконовых и фторуглеродных соединениях. Производство этих покрытий реализовано в промышленных масштабах и широко используется для защиты как токонесущих проводов, так и опор ЛЭП от гололедообразования. Однако эти покрытия не обладают длительным сроком службы и через пять—шесть лет их необходимо обновлять. Такой недостаток отсутствует у покрытий, сформированных методом самоорганизованных монослоев (SAM), за счет непосредственного ковалентного связывания гидрофобных органических молекул с поверхностью провода. На данный момент такие материалы пока только изучаются и не получили широкого применения в промышленности. Покрытия, получаемые при помощи метода нанесения алмазно-подобных покрытий (DLC) обладают лучшими характеристиками, чем получаемые методом SAM (гидрофобность, механические свойства,

долговечность). Однако этот метод, к этому времени, не используется в промышленном масштабе из-за своей дороговизны.

Предполагается, что наиболее перспективными противогололедообразующими покрытиями могут стать электрокомпозитные покрытия благодаря их высокой гидрофобности и низкой себестоимости.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Farzaneh M., Savadjiev K.* Icing Events Occurrence in Québec: Statistical analysis of field data. *Int J of Offshore Polar Eng.* 2001. — 11, no 1 March. — P. 9—15.
2. *Wareing B.J., Chetwood P.* Ice load data from Deadwater Fell. In: *Proc 9th International Workshop on Atmospheric Icing of Structures (IWAIS 2000)*, Chester. — 2000, June.
3. *Admirat P., Sakamoto Y.* Calibration of a wet snow model on real cases in Japan and France. In: *Proc 4th International Workshop on Atmospheric Icing of Structures (IWAIS 1988)*, Paris, France, 1988. — September.
4. *Thorsteins E., Elræsson A.J.* Iceload measurements in test spans in Iceland — statistical analysis of data. In: *Proc 8th International Workshop on Atmospheric Icing of Structures (IWAIS 1998)*, Reykjavik, 1998. — June. — P. 285—289.
5. *Lehtonen P., Ahti K., Makkonen L.* The growth and disappearance of ice loads on a tall mast. In: *Proc 3rd International Workshop on Atmospheric Icing of Structures (IWAIS 1996)*, Vancouver, Canada, 1986. — May.
6. *Fikke S.M., Heimo A., S. Antti K.* COST 727 — Report from Phase 1. In: *Proc 12th International Workshop on Atmospheric Icing of Structures (IWAIS 2007)*, Yokohama, Japan, 2007. — October.
7. *Левченко И., Сацук Е.* Система прогнозирования и контроля гололедообразования // *Электроэнергия. Передача и распределение*, 2011. — № 1(4). — С. 14—18.
8. *Горохов Е.В., Назим Я.В., Васылев В.Н., Лещенко А.А.* Прогнозирование и предупреждение аварий на воздушных линиях электропередачи при действии экстремальных гололедноветровых нагрузок./Эффективность энергетического строительства и эксплуатации в Украине / Под ред. Е. В. Горохова и Г. И. Гримуда. — Макеевка : ДонНАСА, 2008. — С. 54—65.
9. *Cigre* Guidelines for field measurement of ice loadings on overhead power line conductors. *Cigre' Task Force 22.06.01, TB179* — 2001.
10. *Poots G* (ed) Ice and snow accretions on structures. *Philosophical Transactions*, vol 358, no 1776, The Royal Society London, 2000, — November
11. *Laforte J.L., Allaire M.A., Gagnon D.* Ice Shedding of 200m-Long Artificially Iced Overhead Cables at an Outdoor Test Site. In: *Proc 11th International Workshop on Atmospheric Icing of Structures*, Montr.eal, 2005. — P. 1—6
12. *Centre for Energy Advancement (CEA)* De-Icing Techniques Before, During, and Following Ice Storms. — 2002.
13. *Volat C., Farzaneh M., Leblond A.* De-icing/Anti-icing Techniques for Power Lines: Current Methods and Future Direction. In: *Proc 11th International Workshop on Atmospheric Icing of Structures*, Montr.eal, 2005. — P. 1—11
14. *Mulherin N.D. and Haehnel R.B.* Progress in Evaluating Surface Coatings for Icing Control at Corps Hydraulic Structures, *Ice Engineering*, Technical Note 03—4, 2003. —



October.

15. *Petrenko V.F., Whitworth R.W.* Physics of ice. Oxford University Press, Oxford. — 1999.
16. *He B., Patankar N.A., Lee J.* Multiple Equilibrium Droplet Shapes and Design Criterion for Rough Hydrophobic Surfaces, *Langmuir*, 2003. — Vol. 19. — P. 4999–5003,
17. *Mulherin N.D., Haehnel R.B.* Progress in Evaluating Surface Coatings for Icing Control at Corps Hydraulic Structures", *Ice Engineering*, 2003. — Technical Note 03–4, October
18. *Игошин В.А., Бердников А.Г.* Изучение адгезии и трения фторпластикового покрытия в контакте со льдом. // Трение и износ. — 1989. — № 10. — С. 83–87
19. *Yoshida M., Ohichi T., Konno K., Gocho M.* Adhesion of Ice to Various Materials. Cold Regions Technology Conference, Sapporo, 1991.
20. *Jellinek H.H.G., Kachi, H., Kittaka, S., Lee, M., Yokota, R.* Ice Releasing Block—Copolymer Coatings, *Colloid and Polymer Science*, 1978. — Vol. 256. — P. 544–551.
21. *Croutch V.K., Hartley R.A.* Adhesion of ice to coatings and the performance of ice release coatings.//*Journal of Coatings Technology*, — 1992. — Vol. 64. — P. 41–53.
22. *Murase H., Nanishi K., Kogure H., Fujibayashi T., Tamura K., Haruta N.* Interactions between heterogeneous surfaces of polymers and water.// *Journal of Applied Polymer Science*, — 1994. — Vol. 54. — P. 2051–2062.
23. *Petrenko V.F., Peng S.* Reduction of ice adhesion to metal by using self-assembling monolayers (SAMs). — 2003. *Can J Phys* 81: 387–393
24. *Somlo B., Gupta V.* A hydrophobic self-assembled monolayer with improved adhesion to aluminum for de-icing application, 2001. *J Mech Mater* 33: 471–480
25. *Kulinich S.A., Farzaneh M.* Hydrophobic properties of surfaces coated with fluoroalkylsiloxane and alkylsiloxane monolayers, 2003. *Surf Sci* 573: 379–390
26. *Kemell M., Farm E., Santala E., Ritala M., Leskela, M.* Superhydrophobic surfaces by selfassembly of hydrophobic monolayers on nanostructured surfaces, *Proceedings of the TNT 2005* ", Oviedo, Spain, 2005.
27. *Ji H.A., Cote D., Koshel B., Terreault G., Abel P., Ducharme G., Ross S., Gagne M.* Hydrophobic fluorinated carbon coatings on silicate glaze and aluminum, 2002. *J Thin Solid Films* 405: 104–108.
28. *Kulinich S.A., Farzaneh M.* Alkylsilane self-assembled monolayers: Modeling their wetting characteristic, 2002. *Appl Surf Sci* 230: 232–240
29. *Kiuru M.* Experimental Studies on Diamond-Like Carbon and Novel Diamond-Like Carbon — Polymer — Hybrid Coatings. Academic Dissertation, Faculty of Science of the University of Helsinki, 2004. — P. 1–36.
30. *Wagner P., Furstner R., Barthlott W. and Neinhuis C.* Quantitative assessment to the structural basis of water repellence in natural and technical surfaces.//*Journal of Experimental Botany*, — 2003. — Vol. 54. — P. 1295–1303.
31. *Wu X., Shi G.* Fabrication of a lotus-like micro-nanoscale binary structured surface and wettability modulation from superhydrophilic to superhydrophobic.//*Nanotechnology*. — 2005. — Vol. 16. — P. 2056–2060.
32. *Soeno T., Inokuchi K., Shiratori, S.* Ultra-water-repellent surface: fabrication of complicated structure of SiO₂ nanoparticles by electrostatic self-assembled films.//*Applied Surface Science*. — 2004. — Vol. 237. — P. 543–547.
33. *Shiu J.Y., Kuo C.W., Chen P. and Mou C.Y.* Fabrication of Tunable Superhydrophobic Surfaces by Nanosphere Lithography.// *Chem. Mater.* — 2004. — Vol. 16. — P. 561–564,
34. *Yan H., Kurogi, K., Mayama, H. and Tsujii, K.* Environmentally Stable Super Water-Repellent Poly(alkylpyrrole) Films.//*Angew. Chem. Int. Ed.* — 2005. — Vol. 44. — P. 3453–3456,
35. *Saleema N., Sarkar, D.K., Farzaneh, M., Sacher, E.* Superhydrophobic ZnO nanotowers.//*Proceedings of the 2006 NSTI Nanotechnology Conference, Boston, U.S.A.* — 2006, May 7–11,
36. *Nakajima A., Hashimoto K. and Watanabe T.* Recent Studies on Super-Hydrophobic Films.//*Monatshefte fur Chemie.* — 2001. — Vol. 132. — P. 31–41.
37. *Ming der Ger K.H., Wang L.M., Hwang B.J.* The friction and wear of Ni-P-PTFE composite deposits under water lubrication.//*Materials Chemistry and Physics.* — 2002. — Vol. 77. — P. 755–764,
38. *Zhao Q., Liu Y. and Abel E.W.* Surface free energies of electroless Ni-P based composite coatings.// *Applied Surface Science.* — 2005. — Vol. 240. — P. 441–451.
39. *Wang F., Arai S. and Endo M.* Electrochemical Preparation and Characterization of Nickel/Ultra-Dispersed PTFE Composite Films from Aqueous Solution.//*Materials Transactions.* — 2004. — Vol. 45. — P. 1311–1316.

© Кравченко О.П., Кравченко С.А. 2013

