



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 541.6

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12407

Сорбция водяного пара композитами на основе низкогидролизованного поливинилового спирта и полисахаридов различной природы

Любовь Николаевна Студеникина

Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия,
lubov-churkina@yandex.ru

Аннотация. Поливиниловый спирт (ПВС) перспективен для создания функциональных материалов с заданными свойствами и широкой областью применения. Компаундирование ПВС с органическими наполнителями, особенно с недорогими и доступными полисахаридами (ПС), позволяет снизить стоимость материала, а также улучшить его свойства. Важнейшей характеристикой композитных материалов на основе ПВС является их поведение во влажной среде.

Целью исследования является изучение процессов сорбции и десорбции водяного пара высоконаполненными композитными материалами на основе низкогидролизованного поливинилового спирта и полисахаридов различной природы и дисперсности.

Объектами исследования были 8 экспериментальных образцов композитных материалов на основе ПВС марки 17-88 (содержание винилацетатных групп 12 мас.%, вязкость 20.0-26.0 мПа·с) и четырех видов полисахаридов: крахмал кукурузный, микроцеллюлоза древесная, декстрин кукурузный, клетчатка кофейного зерна, в соотношении ПВС:ПС равном 75:25 и 50:50 мас.%.

Процессы сорбции / десорбции паров воды экспериментальными образцами изучали в изотермических условиях (при комнатной температуре) эксикаторным методом при различной активности паров воды ($0.07 \div 100$).

Установлено, что процесс сорбции/десорбции водяного пара высоконаполненными композитами на основе низкогидролизованного поливинилового спирта и полисахаридов различной природы и дисперсности имеет следующие закономерности: однотипный характер кривых сорбции независимо от природы полисахарида, раскрытие дополнительного сорбционного объема на третьи сутки экспозиции за счет сольватации и повышения подвижности макромолекул при снижении степени кристалличности системы, корреляция степени влагонасыщения с размером частиц наполнителя (повышение сорбционной емкости при снижении размера частиц полисахарида); однотипный характер кривых десорбции независимо от природы полисахарида, обширный сорбционный гистерезис, также коррелирующий с размером частиц наполнителя (чем меньше частицы, тем больше гистерезис), за счет образования водородных связей между полимерами и адсорбированными молекулами воды, а также за счет переструктуризации полимерной системы.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, полисахариды, композит, сорбция водяного пара, сорбционный гистерезис.

Для цитирования: Студеникина Л.Н. Сорбция водяного пара композитами на основе низкогидролизованного поливинилового спирта и полисахаридов различной природы // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2024. Т. 24, № 4. С. 512-519. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12407>

Original article

Water vapour sorption on composites based on low hydrolysed polyvinyl alcohol and polysaccharides of various nature

Lubov N. Studenikina

Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation, lubov-churkina@yandex.ru



Abstract. Polyvinyl alcohol (PVA) is promising for creating functional materials with desired properties and a wide range of applications. Compounding PVA with organic fillers, especially with inexpensive and affordable polysaccharides (PS), reduces the cost of the material, as well as improves its properties. The most important characteristic of PVA-based composite materials is their behavior in a humid environment. The aim of the study is to study the processes of sorption and desorption of water vapor by highly filled composite materials based on low-hydrolyzed polyvinyl alcohol and polysaccharides of various nature and dispersion. The objects of the study were 8 experimental samples of composite materials based on PVA grade 17-88 (content of vinyl acetate groups 12 wt.%, viscosity 20.0 - 26.0 MPa/s) and four types of polysaccharides: corn starch, wood microcellulose, corn dextrin, coffee bean fiber, in the ratio of PVA:PS equal to 75:25 and 50:50 wt.%. The processes of sorption / desorption of water vapor by experimental samples were studied under isothermal conditions (at room temperature) by the desiccator method with different water vapor activity ($0.07 \div 100$). It was found that the process of sorption/desorption of water vapor by highly filled composites based on low-hydrolyzed polyvinyl alcohol and polysaccharides of various nature and dispersion has the following patterns: the same type of sorption curves regardless of the nature of the polysaccharide, the disclosure of additional sorption volume on the third day of exposure due to solvation and increased mobility of macromolecules with a decrease in the degree of crystallinity of the system, correlation of the degree of moisture saturation with the size of filler particles (increase in sorption capacity with a decrease in the size of polysaccharide particles); the same type of desorption curves regardless of the nature of the polysaccharide, extensive sorption hysteresis, also correlating with the size of filler particles (the smaller the particles, the greater the hysteresis), due to the formation of hydrogen bonds between polymers and adsorbed water molecules, and also due to the restructuring of the polymer system.

Keywords: polyvinyl alcohol, polysaccharides, composite, water vapour sorption, sorption hysteresis

For citation: Studenikina L.N. Water vapour sorption on composites based on low hydrolyzed polyvinyl alcohol and polysaccharides of various nature. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2024. 24(4): 512-519. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12407>

Введение

Поливиниловый спирт (ПВС) перспективен для создания функциональных материалов с заданными свойствами и широкой областью применения (медицина, гигиена, упаковочная индустрия, сельское хозяйство, 3D-печать и др.) [1, 2]. Одной из областей использования ПВС является водорастворимая упаковка – тренд современной упаковочной индустрии [3].

Компаундирование ПВС с органическими наполнителями, особенно с дешевыми и доступными полисахаридами (ПС), позволяет снизить стоимость материала, а также улучшить его свойства (например, повысить прочность во влажной среде). Наиболее часто компаундирование ПВС осуществляют с крахмалом [4], также известны работы по совмещению ПВС с декстрином [5], отходами растениеводства [6], целлюлозой [7] и пр.

Важнейшей характеристикой композитных материалов на основе ПВС является их поведение во влажной среде. К

настоящему времени в научно-технических источниках накоплены данные об особенностях сорбции водяного пара поливиниловым спиртом и различными полисахаридами, но сорбционные свойства композитов «ПВС-ПС» изучены недостаточно.

Целью исследования является изучение процессов сорбции и десорбции водяного пара высоконаполненными композитными материалами на основе низкогидролизованного поливинилового спирта и полисахаридов различной природы и дисперсности.

Теоретическая часть

Известно, что сорбция воды набухающими полимерами существенно отличается от сорбции жесткокаркасными структурами, и зависит от плотности упаковки макромолекул (или степени кристалличности), и от термодинамического сродства к воде. Введение наполнителя в полимерную матрицу изменяет структуру материала и характер диффузионных процессов [8].

Авторами [9] проведено комплексное

исследование особенностей сорбции воды ПВС и показано, что сорбционная емкость зависит от различной доступности функциональных групп, которая в свою очередь связана с кристалличностью структуры ПВС (т.к. кристаллиты полимеров не участвуют в процессе сорбции, и емкость кристаллизующихся полимеров аддитивно меняется с содержанием аморфной фазы), при этом установлено, что при относительной влажности более 70% начинаются процессы «растекловывания» ПВС, сопровождающиеся резким увеличением сорбционной емкости.

В работе [10] также показано, что механизм сорбции водяного пара гидрофильными полимерами (включая ПВС и ПС) заключается в поглощении воды в объеме аморфных доменов этих полимеров, и для расчета изотерм сорбции полукристаллических полимеров необходимо использовать дополнительный параметр, а именно степень аморфности.

При исследовании сорбции воды пленками на основе синтетических полимеров, содержащих полисахариды, установлено, что наличие большого числа гидроксильных групп в ПС, образующих водородные связи, как с соседними макромолекулами, так и с молекулами воды, замедляет их диффузию во внутренние слои пленок [11].

Важнейшей особенностью сорбции набухающих полимеров является обширный сорбционный гистерезис, который простирается вплоть до нулевого относительного давления пара, в отличие от капиллярно-конденсационного гистерезиса в адсорбентах с жестким скелетом [12]. Десорбция поглощенного газа из набухших полимеров фактически происходит из сеток, структура которых отличается от первоначальной, поэтому адсорбционные и десорбционные ветви их изотерм не совпадают во всем интервале относительного давления [13].

В работе [14] отмечены чрезвычайно

низкие скорости десорбции воды из матрицы ПВС в диапазоне малой активности паров, обусловленные образованием водородсвязанных комплексов между ОН-группами ПВС и молекулами воды, и ее иммобилизацией в так называемых «ловушках».

Аналогично, при исследовании процесса сорбции воды полисахаридами [15, 16] обнаружено образование дополнительной капиллярно-пористой системы при поглощении воды за счет снижения кристалличности и увеличения удельной поверхности ПС, при этом сорбционный гистерезис также обусловлен образованием водородных связей между молекулами воды и полисахарида, которые не разрушаются при десорбции.

Экспериментальная часть

Объектами исследования были 8 экспериментальных образцов композитных материалов на основе ПВС марки 17-88 (содержание винилацетатных (ВА) групп 12 мас.%, вязкость 20.0 - 26.0 мПа·с) и четырех видов полисахаридов (ПС): крахмал кукурузный (КК), микроцеллюлоза древесная (МЦ), декстрин кукурузный (Д), клетчатка кофейного зерна (КФ), в соотношении ПВС:ПС равном 75:25 и 50:50 мас.%. Выбранные для исследования наполнители представляют собой: Д – среднедисперсные зернистые частицы размером 1-5 мкм, КК – грубодисперсные зернистые частицы размером 10-30 мкм, МЦ – грубодисперсные волокнистые частицы размером 30-500 мкм, КФ – грубодисперсные частицы неправильной формы размером 100-500 мкм. Композиты получали путем наполнения 5% раствора ПВС дисперсией ПС при 20-25°C с добавлением в смесь пластификатора – глицерина в количестве 10 мас.% от массы (ПВС+ПС). Гомогенизацию смеси осуществляли с помощью интенсивного перемешивания лопастной мешалкой в течение 5 минут. Далее суспензии отливали на подложки размером 9.5x7 см и



Таблица 1. Рецептурная нумерация экспериментальных образцов
Table 1. Formulations of the experimental samples

Марка ПВС	ПВС 17-88							
	25 мас.%				50 мас.%			
Содержание ПС	Д	КК	МЦ	КФ	Д	КК	МЦ	КФ
Природа ПС								
№ образца	1	2	3	4	5	6	7	8

обезвоживали на воздухе в течение 24-48 часов при н.у. Для удобства образцам присвоены номера согласно таблице 1.

Процессы сорбции/десорбции паров воды экспериментальными образцами изучали в изотермических условиях (при комнатной температуре) эксикаторным методом при различной активности паров воды (0.07÷100). Перед началом исследований композиты выдерживали 2 часа в сушильном шкафу с $t=50^{\circ}\text{C}$ для удаления влаги, далее измеряли микрометром начальную толщину материала, после чего вырезали из каждого композита квадраты 1x1 см, взвешивали их и помещали в эксикаторы, наполненные водой и насыщенными растворами различных электролитов для создания среды с заданным значением относительного давления паров ($\text{NaOH} - 0.07$, $\text{CaCl}_2 - 0.32$, $\text{NaHSO}_4 - 0.50$, $\text{NaCl} - 0.75$, $\text{KCl} - 0.86$, $\text{K}_2\text{SO}_4 - 0.98$). Контрольные измерения массы и линейных размеров образцов проводили через каждые 2 ч в первые 12 часов экспозиции, далее – через каждые 24 ч в течение 10 суток.

Прочностные показатели сухих и паронасыщенных (выдержанных в течение 5 суток в эксикаторе, заполненном водой) композитов оценивали по ГОСТ 11262-17 с помощью разрывной машины РМ-50 с программным обеспечением «StretchTest».

Обсуждение результатов

Известно, что сорбционная емкость полимерных материалов может изменяться при введении в систему дополнительных агентов, в некоторых случаях в результате модификации полимера расширяются «влагоудерживающие» полости полимерной сетки, что отражается на

качественных и количественных характеристиках сорбции материала [17]. При введении в ПВС полисахаридов различной природы, распределяющихся по полимерной матрице в зависимости от размера частиц и химического сродства «матрица-наполнитель», релаксационные процессы формируют структуру различной пористости. При этом и матрица и наполнитель являются набухающими полимерами, образующими водородные связи с водой.

На рис. 1 показаны кинетические кривые сорбции водяного пара исследуемыми композитами. Для всех образцов отмечен однотипный характер кривых: интенсивное поглощение воды в первые сутки, временная стабилизация системы в течение следующих суток, и небольшой прирост массы на третьи сутки экспозиции, после чего достигается сорбционное равновесие. Можно предположить, что медленная диффузия воды в течение первых 48 часов приводит к раскрытию дополнительного объема для сорбции за счет сольватации и повышения подвижности макромолекул при снижении степени кристалличности системы. Однако, как видно из рис.1, при однотипном характере кривых, степень паропоглощения весьма существенно отличается для систем с различными наполнителями. Отмечена корреляция между размером частиц ПС и степенью влагопоглощения системы «ПВС-ПС», для исследуемых материалов сорбционная емкость повышается в зависимости от природы наполнителя в ряду $\text{КФ} < \text{МЦ} < \text{КК} < \text{Д}$, что можно обосновать более развитой внутренней структурой при наполнении ПВС более

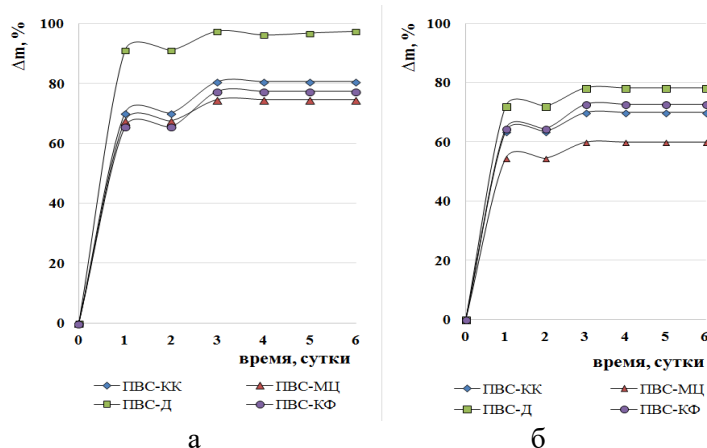
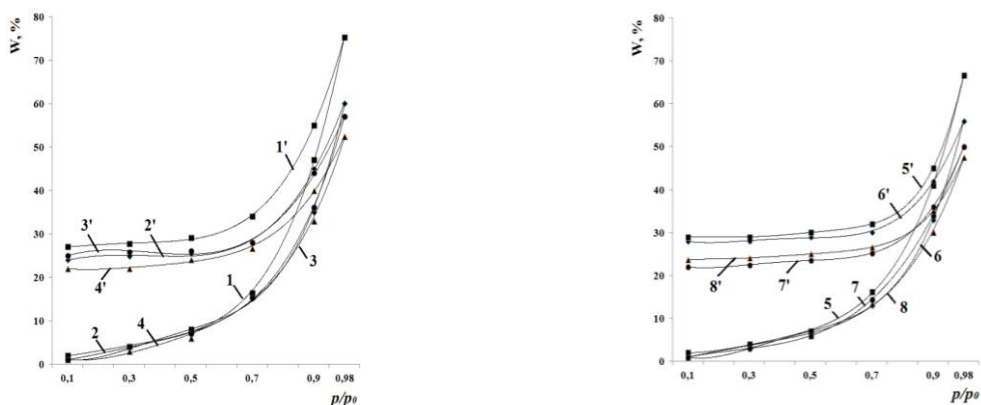


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции водяного пара композитами ПВС-ПС:
 а – степень наполнения 25 мас.%, б – степень наполнения 50 мас.%
 Fig. 1. Kinetic curves of sorption of water vapour on PVA/PS composites:
 а – degree of filling 25 wt.%, б – degree of filling 50 wt.%



1, 2, 3, 4 – изотермы сорбции образцов №1-4 5, 6, 7, 8 – изотермы сорбции образцов №5-8
 1', 2', 3', 4' – изотермы десорбции образцов №1-4 5', 6', 7', 8' – изотермы десорбции образцов №5-8

Рис. 2. Сорбционный гистерезис экспериментальных образцов:
 слева - степень наполнения 25 мас.%, справа - степень наполнения 50 мас.%
 Fig. 2. Sorption hysteresis of the experimental samples: left – degree of filling 25 wt.%,
 right – degree of filling 50 wt.%

мелкодисперсным ПС, распределяющимся равномерно в полимерной матрице. Также отмечено, что с повышением степени наполнения ПВС полисахаридами происходит снижение их влагопоглощения, т.к. ПВС изначально является более гигроскопичным полимером.

На рис. 2 показаны изотермы сорбции и десорбции водяного пара исследуемыми материалами в диапазоне активности паров воды 0.07-0.98. Отмечено значительное повышение сорбционной ем-

кости всех образцов при достижении относительной влажности 70 % и более, что согласуется с данными исследования [9] и обусловлено «расстекловыванием» частично кристаллической полимерной системы. Из рис.2. видно, что все образцы характеризуются обширным сорбционным гистерезисом, причем для более высоконаполненных систем отчетливее проявляется разница между природой наполнителя и количеством «неудаляемой» при десорбции воды (сорбционный гистерезис для исследуемых композитов

Таблица 2. Показатели прочности экспериментальных образцов в сухом и паронасыщенном состоянии

Table 2. Strength indicators of the experimental samples in a moisture-saturated and dry state

Показатели прочности	Номер образца							
	1	2	3	4	5	6	7	8
В сухом состоянии								
Прочность при разрыве, МПа	44.1	23.4	6.2	8.3	35.5	19.7	4.4	3.5
Относительное удлинение при разрыве, %	10	9	7	8	12	8	8	9
В паронасыщенном состоянии								
Прочность при разрыве, МПа	2.0	1.3	0.8	0.7	2.2	0.5	0.2	0.3
Относительное удлинение при разрыве, %	320	360	50	90	250	210	20	80

коррелирует с размером частиц наполнителя и повышается в ряду КФ<МЦ<КК<Д).

Для набухающих полимеров, как было отмечено, объяснение эффекта гистерезиса заключается в том, что адсорбирующая поверхность находится в менее активных условиях в процессе адсорбции, чем в процессе десорбции [18], при полном насыщении полимерной системы часть влаги, проникнув в наиболее тонкие межмицеллярные пространства, оказывается «химически» связанной, и при десорбции такая прочно связанная вода не может быть удалена при той же упругости пара, при которой она была адсорбирована. При этом, набухание полимеров, сопровождается образованием дополнительных полостей для сорбции, в частности, для полисахаридов - за счет разложения макрофибрилл на микрофибриллы, и «обнажения» дополнительных активных групп [19].

Влагопоглощение композитов «ПВС-ПС» сопровождается резким изменением физико-механических свойств материала, что связано с пластифицирующим действием воды на ПВС и ПС («расстекловыванием»). В таблице 2 приведены значения прочностных показателей композитов в сухом и максимально паронасыщенном состоянии. Отмечена закономерность снижения предела прочности образцов в сухом состоянии в ряду

«ПВС-Д» → «ПВС-КК» → «ПВС-МЦ» → «ПВС-КФ», причем прочность композитов, наполненных декстрином в 1.5÷2 раза выше прочности крахмалонаполненных образцов. Относительное удлинение при разрыве для всех образцов в сухом состоянии находится примерно на одном уровне, при этом для влагонасыщенных образцов, наполненных декстрином и крахмалом, очевидно, благодаря межмолекулярному взаимодействию матрицы и наполнителя, наблюдается значительное увеличение относительного удлинения при разрыве по сравнению с композитами «ПВС-МЦ» и «ПВС-КФ». Полученные данные согласуются с известными положениями о влиянии размера частиц наполнителя на механические свойства полимеров [20].

Заключение

Таким образом, установлено, что процесс сорбции водяного пара высоконаполненными композитами на основе низкогидролизованного поливинилового спирта и полисахаридов различной природы и дисперсности имеет следующие закономерности:

- однотипный характер кривых сорбции независимо от природы полисахарида, раскрытие дополнительного сорбционного объема на трети сутки экспозиции за счет сольватации и повышения

подвижности макромолекул при снижении степени кристалличности системы, корреляция степени влагонасыщения с размером частиц наполнителя (повышение сорбционной емкости при снижении размера частиц полисахарида);

- однотипный характер кривых десорбции независимо от природы полисахарида, обширный сорбционный гистерезис, также коррелирующий с размером частиц наполнителя (чем меньше частицы, тем больше гистерезис), за счет

образования водородных связей между полимерами и адсорбированными молекулами воды, а также за счет переструктуризации полимерной системы.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье

Список литературы/References

1. Naman Jain, Vinay K Singh, Sakshi Chauhan. A review on mechanical and water absorption properties of polyvinyl alcohol based composites/films. *Journal of the Mechanical Behavior of Materials*. 2018; 26: 213-222. <https://doi.org/10.1515/jmbm-2017-0027>

2. Getmadinova V.M., Sidorov Yu.D., Polivanov M.A. Regulation of solubility of composite materials based on polyvinyl alcohol. *Bulletin of the Technological University*. 2016; 19(6): 96-99.

3. Khabibullina L.F., Sidorov Yu.D., Polivanov M.A., Vasilenko S.V. Properties of composite film materials based on polyvinyl alcohol. *Bulletin of the Kazan Technological University*. 2016; 21: 109-113

4. Abedi-Firoozjah R. PVA/starch films: An updated review of their preparation, characterization, and diverse applications in the food industry. *Polymer Testing*. 2023; 118:107903. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2022.107903>

5. Islamipour Z. et al. Biodegradable antibacterial and antioxidant nanocomposite films based on dextrin for bioactive food packaging. *J NanostructChem*. 2022; 12: 991-1006. <https://doi.org/10.1007/s40097-022-00491-4>

6. Kuzmin A., Radaikina E., Konakov A., Raj S. Biodegradable composites based on polyvinyl alcohol modified by plant waste. *Ecology and industry of Russia*. 2023; 27(9): 22-27. [https://doi.org/10.18412/1816-](https://doi.org/10.18412/1816-0395-2023-9-22-27)

0395-2023-9-22-27

7. Studenikina L.N., Korchagin V. I., Popova L. V., Savvin P. N Biodegradation of polyvinyl alcohol-Based binary composites. *J. Sib. Fed. Univ. Chem*. 2021; 14(1): 111-119. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0221>

8. Studenikina L.N., Korchagin V.I., Iushin V.O., Melnikov A.A. Influence of the filler nature on the properties of the composite "polyvinyl alcohol : polysaccharide". *Sorbtionnye o khromatograficheskie protsessy*. 2021; 21(1): 111-118. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2021.21/3226> (In Russ.)

9. Kulagina G.S., Chalykh A.E., Gerasimov V.K., Chalykh K.A., Puryaeva T.P. Water sorption with polyvinyl alcohol. *High molecular weight compounds*. 2007; 49(4): 654-662. <https://doi.org/10.1134/S0965545X07040098>

10. Ioelovich M.Ya. Study of isotherms of water vapor sorption for hydrophilic polymer. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*. 2022; 3: 91-98. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20220310989> (In Russ.)

11. Livonovich K.S., Bovtramovich A.A., Pankov V.V., Shutova T.G. Water vapor sorption with multilayer polyelectrolyte films. *Polymer materials and technologies*. 2021; 7(1): 50-59. <https://doi.org/10.32864/polymmattech-2021-7-1-50-59>

12. Kiselev A.V. Intermolecular interactions in adsorption and chromatography : [Textbook for chemistry, biol. and chemical



engineering of special universities]. Moscow : Higher School, 1986. – 359 p. (In Russ.)

13. Davankov V.A., Blinnikova Z.K., Popov A.Yu., Davidovich Yu.A., Tsyurupa M.P. Rethinking the problem of adsorption/desorption isotherms on super-cross-linked polymers. *High molecular weight compounds. Series A.* 2023; 65(1): 19-26. <https://doi.org/10.31857/S2308112023700347>

14. Khasbiullin R.R., Kostina Yu.V., Petrova T.F., Bondarenko G.N., Chalykh A.E., Chuvaev V.F., Gerasimov V.K. Residual water in polyvinyl alcohol. *Polymer Science. Series A.* 2014; 56(5): 569-578. <https://doi.org/10.1134/S0965545X14050095>

15. Grunin Yu.B., Ivanova M.S., Masas D.S., Grunin Yu L. The Nature of the Supramolecular Structural Variation and Hydrophilic Properties of Cellulose during Water Sorption. *Biophysics.* 2019; 64: 866-869. <https://doi.org/10.1134/S0006350919060071>

16. Mingyang Chen, Benoit Coasne, Robert Guyer, Dominique Derome & Jan Carmeliet Role of hydrogen bonding in hys-

teresis observed in sorption-induced swelling of soft nanoporous polymer. *Nature communications.* 2018; 9(1): 107903. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05897-9>

17. Amerkhanova Sh.K., Shlyapov R.M., Uali A.S. Features of sorption properties of modified polymer films based on polyvinyl alcohol. *Sorbtsionnye o khromatograficheskie protsessy.* 2012; 12(6); 875-883. (In Russ.)

18. Björklund S, Kocherbitov V. Water vapor sorption-desorption hysteresis in glassy surface films of mucins investigated by humidity scanning QCM-D. *J Colloid Interface Sci.* 2019; 545: 289-300. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.03.037>

19. Grunin, Y.B., Grunin, L.Y., Schiraya, V.Y. et al. Cellulose–water system’s state analysis by proton nuclear magnetic resonance and sorption measurements. *Bioresour. Bioprocess.* 2020; 7: 41. <https://doi.org/10.1186/s40643-020-00332-8>

20. Tens A.V. et al. The effect of particle size on the mechanical properties of composites based on a uniformly deformable polymer. *Advances in Chemistry and Chemical Technology.* 2009; 23(5): 32-35.

Информация об авторах / Information about the authors

Л.Н. Студеникина – доцент кафедры промышленной экологии и техносферной безопасности, к.т.н., доцент, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия

L.N. Studenikina – Associate Professor of the Department of Industrial Ecology and Technosphere Safety, Ph.D., Associate Professor, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation, lubov-churkina@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 08.05.2024; после доработки 27.08.2024; одобрена после рецензирования 11.09.2024; принята к публикации 18.09.2024.

The article was submitted 08.05.2024; after revision 27.08.2024; approved after reviewing 11.09.2024; accepted for publication 18.09.2024.