

<https://doi.org/10.32362/2500-316X-2019-7-5-62-78>



УДК 519.248:54.06:678

## Анализ математических моделей для описания фракционного состава дисперсных эластичных наполнителей

Ю.А. Наумова<sup>1</sup>,  
И.В. Гордеева<sup>1,2,@</sup>

<sup>1</sup>МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

<sup>2</sup>Институт химической физики имени Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва 119991, Россия

@Автор для переписки, e-mail: irinavolchenko90@yandex.ru

В работе проведен сопоставительный анализ интегральных и дифференциальных математических моделей, описывающих гранулометрический состав дисперсных эластичных наполнителей. В качестве объектов исследования изучены измельченные вулканизаты, получаемые методом высокотемпературного сдвигового измельчения. В качестве исходного сырья использованы техногенные отходы – отработанные легковые шины и резиновые элементы лицевой части противоголовок. Данные по распределению частиц измельченных вулканизатов получены методом лазерной дифракции с использованием анализатора размеров частиц Fritsch Analysette 22 Microtec plus (“Fritsch”, Германия). Установлено, что кривые распределения относятся к унимодальным несимметричным кривым. Поиск и анализ математических моделей проводился с применением специализированного программного продукта TableCurve 2D v5.01 (Jandel Scientific). Для описания интегральных кумулятивных кривых распределения частиц резиновых порошков были опробованы четырех- и пятипараметрические уравнения, относящиеся к классу логистических моделей. С целью обоснования выбора подходящей математической модели для описания фракционного состава измельченных вулканизатов проведена оценка адекватности моделей, определены структурные характеристики вариационного ряда, моменты распределения и показатели его формы. Установлено, что по ряду критериев для описания и анализа фракционного состава резиновых порошков целесообразно применение логарифмически нормальной функции распределения. Высказано предположение, что независимо от природы исходного сырья аппаратное оформление процесса высокотемпературного сдвигового измельчения обеспечивает получение идентичных продуктов с позиции характера формы распределения частиц резиновых порошков по размерам.

**Ключевые слова:** эластичные наполнители, измельченные вулканизаты, метод высокотемпературного сдвигового измельчения, гранулометрический состав, математические модели, функция распределения.

**Для цитирования:** Наумова Ю.А., Гордеева И.В. Анализ математических моделей для описания фракционного состава дисперсных эластичных наполнителей // Российский технологический журнал. 2019. Т. 7. № 5. С. 62–78. <https://doi.org/10.32362/2500-316X-2019-7-5-62-78>

---

## Analysis of mathematical models for description of the fractional composition of disperse elastic fillers

Yuliya A. Naumova<sup>1</sup>,  
Irina V. Gordeeva<sup>1,2,@</sup>

<sup>1</sup>MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

<sup>2</sup>N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow 119991, Russia  
@Corresponding author, e-mail: irinavolchenko90@yandex.ru

The paper presents a comparative analysis of integral and differential mathematical models describing the particle size distribution of dispersed elastic fillers. Crushed vulcanizates obtained by high temperature shear grinding were studied as objects of research. Technogenic waste – waste passenger car tires and rubber elements of gas mask facepieces – were used as raw materials. Data on the distribution of the crushed vulcanizate particles were obtained by laser diffraction using the particle size analyzer Fritsch Analysette 22 Microtec plus (“Fritsch”, Germany). It was found that the distribution curves are unimodal asymmetric curves. Search and analysis of mathematical models were carried out using a specialized software product TableCurve 2D v5.01 (Jandel Scientific). Four- and five-parameter equations pertaining to the class of logistic models were tested to describe the integral cumulative distribution curves of the rubber powder particles. In order to justify the choice of a suitable mathematical model to describe the fractional composition of the crushed vulcanizates, the adequacy of the models was assessed, the structural characteristics of the variation series, the statistical moments of distribution and the indicators of its shape were determined. It was found that according to a number of criteria it is appropriate to use the logarithmically normal distribution function for the description and analysis of the rubber powders fractional composition. It is suggested that regardless of the nature of the feedstock, the described implementation of high temperature shear grinding provides products having an identical shape of rubber powder particles size distribution.

**Keywords:** elastic fillers, crushed vulcanizates, method of high temperature shear grinding, particle size distribution, mathematical models, distribution function.

**For citation:** Naumova Yu.A., Gordeeva I.V. Analysis of mathematical models for description of the fractional composition of disperse elastic fillers. *Rossiiskii tekhnologicheskii zhurnal* = Russian Technological Journal. 2019;7(5):62-78 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2500-316X-2019-7-5-62-78>

### Введение

Продукты вторичной переработки отходов производства и потребления резиновой промышленности – шин и резинотехнических изделий, получаемые различными методами измельчения при положительных и отрицательных температурах, относятся к классу дисперсных материалов. Они находят широкое применение в качестве эластичных наполнителей в технологии производства ряда изделий из эластомерных материалов [1, 2], в качестве модификаторов битумов и др. [3, 4]. Морфологические свойства, такие, как размер, величина удельной поверхности и форма частиц, характер их распределения по размерам являются основополагающими характеристиками получаемых измельченных вулканизатов. Они отражают особенности технологических аспектов их производства и определяют направления их дальнейшего использования [1–5].

Анализ гранулометрического состава дисперсных материалов в настоящее время проводится с использованием классических ситовых наборов, лазерных и гидравлических седиментометров и др. [6, 7]. Конечным результатом проведенных испытаний являются данные, которые отражают долю каждой фракции в общем объеме дисперсного материала.

При изучении фракционного состава твердых дисперсных наполнителей, тонкодисперсных резиновых порошков в последнее время наиболее широко востребованным является лазерный дифракционный анализ [7]. Метод лазерной дифракции или малоуглового светорассеяния (Low Angle Laser Light Scattering) основан на регистрации интенсивности излучения в зависимости от угла рассеяния (индикатрисы рассеяния) при прохождении лазерного луча сквозь кювету, в которой находятся частицы исследуемого образца (ГОСТ Р 8.777-2011). Согласно оптической модели, разработанной в рамках теории рассеяния света Ми или приближения Фраунгофера, которое является частным случаем теории Ми, и получаемому распределению индикатрисы рассеяния устанавливается распределение частиц дисперсных материалов по размерам [7–9].

В задачи данной работы входили: анализ и выбор математических моделей, описывающих особенности распределения частиц эластичных дисперсных материалов; разработка процедуры интерпретации интегральных кумулятивных и дифференциальных кривых с использованием современных программных продуктов. Предполагается, что на основании статистического анализа фракционного состава эластичных дисперсных материалов будет определена номенклатура количественных параметров, учитывающих влияние исходного сырья и технологических аспектов получения резиновых порошков на их структуру и свойства.

### **Объекты и методы исследования**

В работе проведено исследование фракционного состава резиновых порошков, получаемых методом высокотемпературного сдвигового измельчения (ВСИ) на основе отработанных шин (образец № 1) и резиновых элементов лицевой части вышедших их эксплуатации противоголовок (образец № 2). Измельчение резиновых отходов по методу ВСИ проводилось в соответствии с ТУ 2519-001.74145205-06 на роторном диспергаторе «ЭКОРД-230 АР2М» и являлось конечной стадией переработки резиновой крошки, предварительно измельченной каскадным методом.

Определение дисперсного состава измельченных вулканизатов методом лазерной дифракции проводили в водной среде на анализаторе размеров частиц Fritsch Analysette 22 Microtec plus (“Fritsch”, Германия), разрешающая способность отвечает диапазону частиц 0.08–2000 мкм.

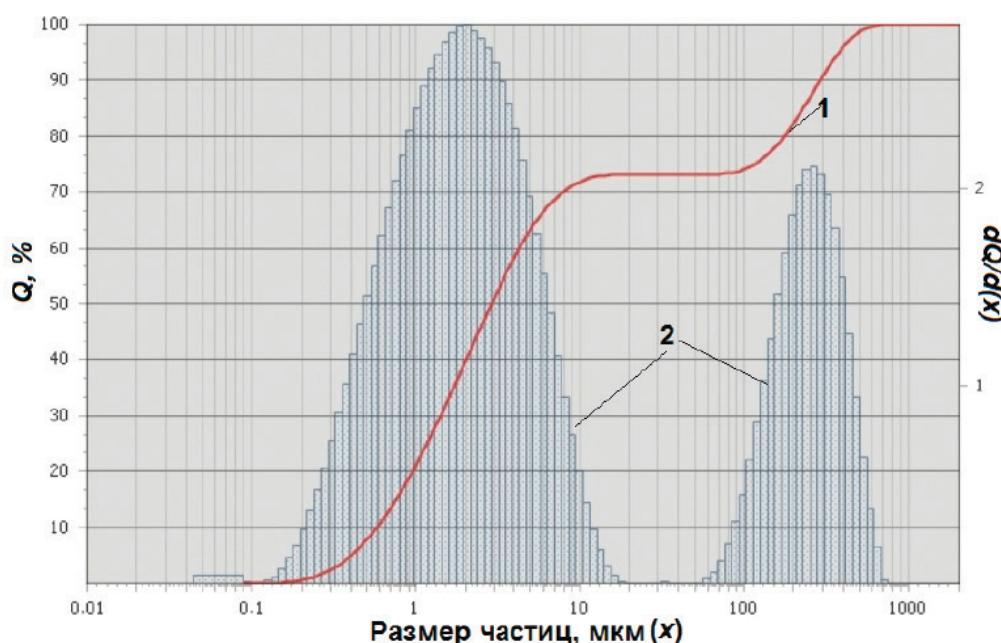
Пробоподготовка включала следующие этапы. Вначале в бюкс засыпали образец эластичного наполнителя массой 2 г, затем с помощью пипетки добавляли 2-3 капли ПАВ (Dusazin 901) для улучшения смачиваемости водой и антиагломерирующий агент, который препятствовал слипанию частиц резиновых порошков при проведении испытаний. Смесь тщательно перемешивали и заливали водой в количестве 50 мл. Полученную суспензию вносили в замкнутый контур с циркулирующей водой, где и происходил анализ частиц по размерам.

Управление прибором, регистрацию и анализ результатов осуществляли с помощью специально разработанного программного обеспечения Fritsch MaS control (“Fritsch”, Германия). Количество повторных наблюдений составляло 5–10 измерений. Результаты анализа резиновых порошков были получены в графической форме в виде интегральных и дифференциальных кривых распределения частиц по размерам, а также в виде массива соответствующих табличных данных.

### Результаты и их обсуждение

В качестве примера на рис. 1 приведены результаты распределения частиц измельченных вулканизатов для образца № 1. На графике по оси абсцисс откладывается размер ( $x$ ) измеряемых частиц резинового порошка в логарифмической шкале. В случае интегрального распределения на графике по оси ординат откладываются накопленные объемные доли ( $Q$ , %) частиц, размер которых меньше текущего. Математически распределение частиц по размерам в интегральной форме (1, рис. 1) представляет собой функцию  $Q = f(x)$ . При построении дифференциальной кривой распределения на оси ординат откладываются отношения  $\Delta Q_i / \Delta x_i$  (2, рис. 1). В итоге получают гистограмму, где площадь каждого прямоугольника представляет собой содержание фракции резинового порошка в пределах выбранного интервала размеров  $\Delta x_i$ . Результатом анализа экспериментальных кривых распределения является набор данных о размерах частиц и вероятности их присутствия в составе образцов измельченных вулканизатов. Получаемые данные носят дискретный характер, так как измерения производятся с определенным шагом, отвечающим чаще всего апертуре стандартных сит: 5.0; 2.5; 1.25; 0.63; 0.315; 0.25; 0.125; 0.063 мкм и т. д. [8, 9].

Для поиска математических моделей, описывающих экспериментальные данные, использовали специализированный программный продукт TableCurve 2D v5.01 (Jandel Scientific).



**Рис. 1.** Распределение частиц резинового порошка по размерам на основании усреднения результатов повторных наблюдений (образец № 1):

1 – интегральная, 2 – дифференциальная формы распределения.

Графическое изображение и массив табличных данных соответствует двум объектам. Первый участок, отвечающий размеру частиц до 40 мкм, – это массив данных по распределению частиц антиагломерирующего минерального наполнителя, а второй участок (диапазон 40–1000 мкм) непосредственно отражает распределение частиц эластичного наполнителя по размерам. При выполнении работы проводился анализ именно области от 40 до 1000 мкм.

Современные методы обработки эмпирических данных основываются на применении программно-вычислительных средств [10–12]. Для поиска математических моделей, описывающих экспериментальные данные, отражающие распределение частиц эластичных наполнителей по размерам, в работе использовали специализированный программный продукт TableCurve 2D v5.01 (Jandel Scientific).

Редактор системы TableCurve (ТС) представляет собой устройство для ввода или редактирования табличных данных. Он обеспечивает удобный ввод данных в автоматизированном режиме, преобразование вводимых значений  $x$  и  $Y$ , их сортировку и реверс, а также графическую интерпретацию (в данной работе  $x$  – варьируемый фактор, размер частиц;  $Y$  – отклик, накопленные объемные доли).

Система TableCurve (ТС) осуществляет поиск линейных и нелинейных относительно параметров моделей. Последние представляют наибольший интерес с точки зрения интерпретации функций распределения частиц резиновых порошков. Нелинейные относительно параметров модели делятся на пять групп, среди которых интерес представляют симметричные и несимметричные унимодальные модели, используемые для количественной интерпретации интегральных и дифференциальных кривых [11].

В ТС сортировка всех предлагаемых уравнений для описания массива экспериментальных данных проводится в соответствии с критериями адекватности моделей, такими, как [11]:

коэффициент детерминации (квадрат коэффициента парной корреляции экспериментальных и расчетных значений отклика)

$$R^2 = (\sum(Y_{\text{э}} - Y_{\text{э,ср}}) \times (Y_{\text{р}} - Y_{\text{р,ср}}))^2 / (\sum(Y_{\text{э}} - Y_{\text{э,ср}})^2 \times \sum(Y_{\text{р}} - Y_{\text{р,ср}})^2); \quad (1)$$

скорректированный коэффициент детерминации

$$R^2C = 1 - (1 - R^2) \times (N - 1) / (N - 1 - p); \quad (2)$$

стандартная ошибка

$$S = (\sum(Y_{\text{э}} - Y_{\text{р}})^2 / (N - p))^{0.5}; \quad (3)$$

критерий Фишера

$$F = ((\sum(Y_{\text{э}} - Y_{\text{э,ср}})^2 - \sum(Y_{\text{э}} - Y_{\text{р}})^2) / (p - 1)) / (\sum(Y_{\text{э}} - Y_{\text{р}})^2 / (N - p)). \quad (4)$$

где  $Y_{\text{э}}$  – экспериментальное значение отклика;  $Y_{\text{э,ср}}$  – среднее экспериментальное значение;  $Y_{\text{р}}$  – рассчитанное значение отклика;  $Y_{\text{р,ср}}$  – среднее рассчитанное значение;  $N$  – количество экспериментальных точек;  $p$  – количество параметров модели.

Возможности программного продукта включают расчет необходимых статистических характеристик, таких, как: параметры модели, стандартная ошибка их определения, критерий Стьюдента, характеризующий значимость коэффициентов, и 95%-ные доверительные пределы для параметров моделей. Вычисляется площадь под кривой и точность ее определения. Кроме того, проводится дисперсионный анализ модели. Система позволяет вычислить, представить графически и сохранить значения (как функции размера частиц) первой и второй производных и интеграла рассматриваемой функции [11, 13].

Далее в статье будут представлены результаты, касающиеся разработки алгоритмов анализа эмпирических распределений частиц резиновых порошков по размерам с использованием данного специализированного программного продукта.

Первый этап исследований включал оценку воспроизводимости полученных результатов по распределению частиц резиновых порошков. Статистическую обработку данных проводили, вычисляя выборочную среднюю частоты, характеристики ее разброса и объема выборки.

В табл. 1 приведены соответствующие результаты расчетов для массива экспериментальных данных, относящихся к интегральной кумулятивной кривой распределения частиц измельченного вулканизата по размерам для образца дисперсного материала, получаемого из отработанных шин.

**Таблица 1.** Определение основных статистических характеристик (образец № 1)

Размер частиц ( $x$ )	$n$	Параметры				
		$Y_{з.ср}$	$D$	$\sigma$	$\nu$	$m$
20	9	74.70	1.030	1.01	1.36	1
25	9	74.70	1.030	1.01	1.36	1
32	9	74.71	1.056	1.03	1.38	1
45	9	74.73	1.005	1.00	1.34	1
63	9	74.73	1.005	1.00	1.34	1
90	9	75.02	0.834	0.91	1.22	1
125	9	76.44	0.633	0.80	1.04	1
180	9	80.80	0.708	0.84	1.04	1
250	9	87.23	0.968	0.98	1.13	1
355	9	94.52	0.694	0.83	0.88	1
500	9	99.02	0.127	0.36	0.36	1
710	9	100.00	0.000	0.00	0.00	1
1000	9	100.00	0.000	0.00	0.00	1

Обозначения:  $n$  – количество параллельных (повторных) наблюдений;  $Y_{з.ср}$  – выборочная средняя, %;  $\sigma$  – выборочное стандартное (среднеквадратичное) отклонение, %;  $D = \sigma^2$  – выборочная дисперсия, %<sup>2</sup>;  $\nu$  – коэффициент вариации, %;  $m$  – необходимое число наблюдений.

Согласно процедуре, приведенной в [11], для всех изученных измельченных вулканизатов в выделенных интервалах размеров их частиц проведены:

- исключение грубых промахов согласно Q-критерию;
- оценка принадлежности каждой выборки нормальному распределению согласно  $W_m$ -критерию;
- оценка однородности дисперсии по критерию Фишера;
- оценка различий средних значений с использованием критерия Дункана.

Положительная оценка однородности дисперсий, подтверждение гипотезы о принадлежности выборки нормальному распределению, т. е. гипотезы о том, что все измерения, входящие в данную совокупность, можно рассматривать как значения одной и той же случайной величины, подчиняющейся нормальному распределению, являются необходимым условием при выполнении последующего ряда статистических расчетов.

Результаты, приведенные в табл. 1, демонстрируют высокую воспроизводимость получаемых экспериментальных данных по оценке фракционного состава, которая была отмечена для всех исследованных образцов резиновых порошков. Число повторных наблюдений оказалось достаточным, уточненный расчет требуемого количества повторных наблюдений для образцов № 1 и 2 составил  $m \leq 2$ .

Учитывая, что полученный массив экспериментальных данных включал результаты для дисперсных материалов: антиагломерирующий агент (участок I кумулятивной кривой) и резиновый порошок (участок II кумулятивной кривой), далее для нахождения и анализа функции распределения исключительно частиц измельченных вулканизатов провели процедуру перерасчета величины  $Q_{i, pn}$  (накопленная частота) с использованием выражения (5). При этом исходили из условия, что весь объем анализируемого материала – это измельченный вулканизат.

$$Q_{i, pn} = \frac{Q_{i, II} - Q_{min II}}{Q_{max II} - Q_{min II}} \times 100\%, \quad (5)$$

где  $Q_i$  – накопленная частота для  $i$ -го интервала;  $Q_{min II}$ ,  $Q_{max II}$  – минимальные и максимальные значения накопленной частоты для второго участка на исходной интегральной кумулятивной кривой.

Как показал предварительный анализ полученных кривых распределения, они относятся к унимодальным несимметричным кривым. При аппроксимации интегральных и дифференциальных кривых, имеющих максимум и два перегиба в точках до и после экстремума и ниспадающую ветвь кривой, программа TableCurve предлагает 189 моделей.

В качестве критериев выбора интегральных моделей выступали следующие: высокая адекватность, соответствие графической интерпретации модели экспериментальным данным, компактность, выражаемая в количестве параметров. Дополнительным условием при выборе интегральных моделей являлось наличие в базах TableCurve соответствующих им аналогов в виде дифференциальных моделей (моделей  $Q' = dQ/dx$ ). По результатам сортировки моделей, предлагаемых программным продуктом TC для описания распределения эластичных наполнителей по размерам на основании величины стандартной ошибки (3), были выбраны две четырех- и две пятипараметрические модели (табл. 2), относящиеся к классу логистических функций [12].

Номеру уравнения 8088 по каталогу TC отвечает функция Вейбулла (Weibull Cumulative), 8092 – асимметричный сигмоид (Asymmetric Sigmoid Reverse Asymmetry), 8080 – логарифмически нормальная функция (Log Normal Cumulative), 8013 – логистическая функция (Logistic Dose Response). Для выбранных уравнений

**Таблица 2.** Результаты ранжирования моделей при описании интегральных кривых

Номер модели	Ранг	$R^2$	$R^2_{ск}$	$S$	$F$
8088	1	0.9993	0.9993	0.7983	38994.855
8080	2	0.9992	0.9992	0.7857	45757.391
8013	3	0.9990	0.9990	0.9346	37930.484
8092	4	0.9989	0.9989	0.9686	26481.535

$R^2$  – коэффициент детерминации;  $R^2_{ск}$  – скорректированный коэффициент детерминации;  $S$  – стандартная ошибка;  $F$  – критерий Фишера.

характерно самое низкое отклонение рассчитанных значений отклика  $Q_{i\text{расч}}$  от экспериментальных данных  $Q_i$ , что отражает их более высокую адекватность среди других четырех- и пятипараметрических моделей наряду с критериями, приведенными в табл. 2. Уравнения для описания интегральных и дифференциальных форм данных распределений приведены в табл. 3.

**Таблица 3.** Математические модели для описания интегральных и дифференциальных кривых распределения частиц резиновых порошков по размерам [9]

№ модели по каталогу ТС интегральная дифференциальная	Вид модели
8013	$Y = a + \frac{b}{1 + \left(\frac{c}{x}\right)^d}$
8040	$Y' = \frac{4 \times Ax^{-C-1} B^C + 1 C^2}{\left(C - 1 + Cx^{-C} B^C + t^{-C} B^C\right)^2}$
8080	$Y = a + \frac{b}{2} \operatorname{erfc} \left( \frac{-\ln\left(\frac{x}{c}\right)}{d\sqrt{2}} \right)$
8032	$Y' = A \times \exp \left( -\frac{1}{2} \left( \frac{\ln(x/B)}{C} \right)^2 \right)$
8088	$Y = a + b \left( 1 - \exp \left( - \left( \frac{x + d \times (\ln 2)^{1/e} - c}{d} \right)^e \right) \right)$
8052	$Y' = A \times \left( \frac{D-1}{D} \right)^{\frac{1-D}{D}} \left( \frac{x-B}{C} + \left( \frac{D-1}{D} \right)^{\frac{1}{D}} \right)^{D-1} \times$ $\times \exp \left( - \left( \frac{x-B}{C} + \left( \frac{D-1}{D} \right)^{\frac{1}{D}} \right)^D + \frac{D-1}{D} \right)$



Таблица 3. Окончание

№ модели по каталогу ТС интегральная дифференциальная	Вид модели
8092	$Y = a + b \left[ 1 - \left( 1 + \exp \left( \frac{x + d \times \ln(2^{1/e} - 1) - c}{d} \right) \right)^{-e} \right]$
8062	$Y' = \frac{A}{D} \times \left( 1 + \exp \left( \frac{x + C \times \ln(D) - B}{C} \right) \right)^{-(D+1)/D} \times$ $\times (D+1)^{(D+1)/D} \exp \left( \frac{x + C \times \ln(D) - B}{C} \right)$

$Y$  – накопленная частота;  $x$  – диаметр частицы;  $Y' = dY/dx$ ;  $a, b, c, d, e$  – параметры интегральных моделей;  $A, B, C, D$  – параметры дифференциальных моделей.

В табл. 4 и 5 представлены значения параметров моделей 8088, 8080, 8013 и 8092, абсолютные ошибки их определения, значения критерия Стьюдента, характеризующие значимость коэффициентов и вычисляемые как отношение значения соответствующего параметра к ошибке, и доверительные пределы для параметров моделей.

Таблица 4. Параметры пятипараметрических моделей 8088 и 8092

Параметр	Номер уравнения	Значение	Ошибка	$t$ -критерий	95%-ные доверительные пределы	
$a$	8088	0.01468	0.0826	0.1778	-0.14896	0.17832
	8092	-0.7158	0.2696	-3.0156	-1.3473	-0.2789
$b$	8088	100.1001	0.3304	302.9635	99.4455	100.7548
	8092	101.8437	0.4717	216.0821	100.9947	102.8639
$c$	8088	252.26335	1.1198	225.2861	250.0447	254.4820
	8092	249.1942	1.3016	191.3920	246.5420	251.7000
$d$	8088	216.4098	4.4655	48.4623	207.5619	225.2576
	8092	36.9380	2.2990	16.2159	32.7245	41.8346
$e$	8088	1.73065	0.0529	32.6879	1.6258	1.83555
	8092	0.3027	0.0284	10.7823	0.2501	0.36267

Таблица 5. Параметры четырехпараметрических моделей 8080 и 8013

Параметр	Номер уравнения	Значение	Ошибка	$t$ -критерий	95%-ные доверительные пределы	
$A$	8080	0.01489	0.0789	0.1886	-0.1415	0.1713
	8013	-0.0648	0.12872	-0.5035	-0.3198	0.1902
$B$	8080	101.0626	0.3763	268.5829	100.3171	101.8081
	8013	102.0146	0.4464	228.5181	101.1301	102.8990
$C$	8080	250.5537	1.1755	213.1501	248.2249	252.8826
	8013	252.1114	1.3066	192.9500	249.5228	254.7001
$D$	8080	0.4535	0.0062	72.8244	0.4412	0.4658
	8013	-3.6641	0.0594	-61.6879	-3.78178	-3.54642

Как отмечалось в работах [11, 14, 15], важным преимуществом выбранных интегральных моделей является то, что их параметры имеют определенный физический смысл. Применительно к объекту исследования их можно связать с количественными характеристиками интегральной кумулятивной кривой, описывающей фракционный состав резиновых порошков. Для всех моделей параметр “ $a$ ” соответствует значению ординаты, к которой интегральная кривая стремится асимптотически, т. е.  $a = Q_{min}$  при  $x = 0$ ; параметр “ $b$ ” равен  $\Delta Q = Q_{max} - Q_{min}$ ; параметр “ $c$ ” соответствует медиане ( $Md$ ), т. е. абсциссе точки, в которой площадь, ограниченная кривой распределения, делится пополам:  $c = d_{(50)}$ . Интерпретация коэффициента “ $d$ ” для представленных выше моделей отличается. По аналогии с результатами ранее выполненных исследований по количественному анализу и аппроксимации реометрических кривых процесса вулканизации [14, 15] предложены выражения, отражающие физический смысл параметра “ $d$ ”:

$$\text{для модели 8088 } d = \frac{d_{(90)} - d_{(50)}}{(\ln 10)^{1/e} - (\ln 2)^{1/e}};$$

$$\text{для модели 8080 } d = 0.7803041 \times \left( \ln d_{(90)} - \ln d_{(50)} \right);$$

$$\text{для модели 8013 } d = 2.1972246 / \left( \ln d_{(90)} - \ln d_{(50)} \right);$$

$$\text{для модели 8092 } d = \frac{d_{(90)} - d_{(50)}}{\ln(10^{1/e} - 1) - \ln(2^{1/e} - 1)}$$

где  $d$  и  $e$  – параметры интегральной модели;  $d_{(50)}$ ,  $d_{(90)}$  – значения диаметра частиц резиновых порошков, отвечающие абсциссе точки, в которой площадь, ограниченная кривой распределения, делится на 50 и 90%, соответственно [11, 14]. Переход к показателю «диаметр» для характеристики размера частицы эластичных наполнителей обусловлен тем, что, как показали данные оптической и электронной микроскопии [3, 5], они имеют преимущественно форму, близкую к сферической.

Параметрам дифференциальных уравнений также можно придать физический смысл. Для рассмотренных уравнений 8040, 8032, 8052 и 8062 параметр  $A$  дифференциальных моделей отвечает амплитуде кривой, а коэффициент  $B$  – моде, т. е. абсциссе максимума дифференциальной кривой [11, 14].

Параметры дифференциальных моделей 8040, 8032, 8052 и 8062 могут быть выражены через параметры интегральных моделей 8013, 8080, 8088, 8092 с использованием выражений, приведенных в табл. 6, как показано в работе [11]. Для оценки возможности воссоздания дифференциальных кривых, не прибегая к операции численного дифференцирования, при которой в расчеты привносятся существенные погрешности, нами был проведен сопоставительный анализ расчетных и экспериментально определенных параметров дифференциальных уравнений (табл. 7).

Наибольшее отклонение между рассчитанными и экспериментальными значениями характерно для параметра  $A$  во всех дифференциальных уравнениях; лучшую сходимость результатов по определению параметров функций распределения для двух образ-

Таблица 6. Соотношение между параметрами дифференциальных и интегральных моделей [11]

Модели		Соотношение параметров моделей
Интегральная	Дифференциальная	
8013	8040	$A = \frac{b}{4cd} (d+1)^{\frac{d+1}{d}} (d-1)^{\frac{d-1}{d}}; B = c \left( \frac{d-1}{d+1} \right)^{\frac{1}{d}}; C = d.$
8080	8032	$A = \frac{b}{cd} \sqrt{\frac{\exp(d^2)}{2\pi}}; B = c \cdot \exp(-d^2); C = d.$
8092	8062	$A = \frac{b}{d} \left( \frac{e}{e+1} \right)^{e+1}; B = c - d \ln \left( e \cdot (2^{1/e} - 1) \right); C = d; D = 1/e.$
8088	8052	$A = \frac{be}{d} \left( \frac{e-1}{e} \right)^{\frac{e-1}{e}} \exp\left(\frac{1-e}{e}\right); C = d;$ $B = c + d \left( \left( \frac{e-1}{e} \right)^{\frac{1}{e}} - (\ln 2)^{1/e} \right); D = e.$

Таблица 7. Рассчитанные и экспериментальные значения параметров дифференциальных уравнений

Параметр	Значения							
	рассчитанные				экспериментальные			
	8052	8062	8032	8040	8052	8062	8032	8040
Образец резинового порошка № 1								
<i>A</i>	0.8484	0.5914	0.2540	0.400	0.3648	0.4119	0.3932	0.3997
<i>B</i>	208.644	212.696	203.978	216.379	208.644	212.703	203.981	216.378
<i>C</i>	216.410	36.938	0.4535	3.6641	216.409	36.938	0.4535	3.6641
<i>D</i>	1.7310	3.3036	–	–	1.7307	3.3032	–	–
Образец резинового порошка № 2								
<i>A</i>	0.8629	0.6200	0.3086	0.4222	0.3844	0.4339	0.4166	0.4222
<i>B</i>	181.232	187.467	177.309	189.374	181.232	186.664	176.981	189.374
<i>C</i>	202.257	34.985	0.4861	3.4246	202.257	33.899	0.4861	3.4246
<i>D</i>	1.6787	3.3508	–	–	1.6787	3.5053	–	–

цов резиновых порошков можно отметить для уравнений 8062 – асимметричный сигмоид (Logistic Power Peak), 8040 – логистическая функция (Logistic Dose Response Peak).

При анализе функций распределений частиц резиновых порошков по размерам были определены структурные характеристики вариационного ряда – мода и медиана, а также выполнен статистический анализ, включающий расчет моментов. Если средняя арифме-

тическая рассчитывается на основе использования всех вариантов значений признака, то медиана и мода характеризуют величину того варианта, который занимает определенное среднее положение в ранжированном вариационном ряду. Медиана не зависит от величины крайних элементов, что делает ее очень полезным показателем. Модой ( $M_o$ ) называют значение признака, которое встречается наиболее часто у единиц совокупности. Для дискретного ряда модой будет являться вариант с наибольшей частотой. Для определения моды интервального ряда сначала определяют модальный интервал (интервал, имеющий наибольшую частоту). Затем в пределах этого интервала находят то значение признака, которое может являться модой [16].

В результате амплитудного анализа были определены четыре статистических момента распределения:  $M_x$  – математическое ожидание,  $D$  – дисперсия,  $S_k$  – коэффициент асимметрии,  $E$  – коэффициент эксцесса, которые позволяют количественно оценить особенности характера формы дифференциальной кривой распределения частиц по размерам.

Математическое ожидание – среднее значение статистики, вычисленное по бесконечному числу выборок одинакового объема, взятых из данной совокупности:

$$M_x = \int_a^b x\phi(x)dx, \quad (6)$$

где  $\phi(x)$  – плотность вероятности распределения случайной величины.

Дисперсия случайной величины – математическое ожидание квадрата отклонений случайной величины от ее математического ожидания. Характеризует рассеяние точек около математического ожидания:

$$D_x = \int_a^b (x - M_x)^2 \phi(x)dx. \quad (7)$$

Механическим аналогом дисперсии может служить момент инерции системы.

Третий момент относительно среднего связан с асимметрией кривой:

$$m_3 = \int_a^b (x - M_x)^3 \phi(x)dx. \quad (8)$$

Униmodalная (одновершинная) кривая с  $m_3 < 0$  имеет левостороннюю (отрицательную) асимметрию, т. е. имеет «хвост» слева. Если  $m_3 > 0$ , то имеет место правосторонняя (положительная) асимметрия. Для симметричной кривой  $m_3 = 0$ . Для сравнения кривых, имеющих различный масштаб, используют нормированный показатель – коэффициент асимметрии  $S_k = m_3/D^{3/2}$ .

Четвертый момент относительно среднего связан с островершинностью дифференциальной кривой:

$$m_4 = \int_a^b (x - M_x)^4 \phi(x)dx. \quad (9)$$

Поскольку этот момент для нормального распределения равен 3, удобно в качестве характеристики крутовершинности использовать коэффициент эксцесса  $E = m_4/D^2 - 3$ . Острровершинные кривые характеризуются  $E > 0$ , кривые с пологими вершинами и многовершинные кривые имеют  $E < 0$ .

Коэффициенты асимметрии и эксцесса характеризуют степень отличия изучаемых функций распределения от стандартного нормального распределения, у которого  $S_k$  и  $E$  равны нулю [16].

На основании вышеизложенного для анализа функций распределения частиц эластичных наполнителей в зависимости от исходного сырья и способа его измельчения, наряду с расчетом амплитуды ( $A$ ), моды ( $Mo$ ), медианы ( $Md$ ), целесообразно проводить расчет четырех перечисленных выше статистических моментов распределения.

Амплитуду и моду для дифференциальной формы распределения частиц можно получить при аппроксимации кумулятивной кривой, пользуясь закладкой “Numeric Summary”, где указываются координаты экстремумов производной. Медиана, как показано в работе [11], численно равна параметру “с” в моделях 8088, 8080, 8013 и 8092.

Процедура расчета статистических моментов с помощью TableCurve 2D включала следующие шаги:

1. Определение численных значений параметров выбранной модели для описания кумулятивной кривой, пользуясь программой TableCurve 2D (табл. 5, 6).

В качестве примера ниже приведены значения этих параметров для уравнения 8088 (образец № 1):

$$a = 0.01468; b = 100.1001; c = 252.26335; d = 216.4098; e = 1.73065.$$

2. Используя соотношения, приведенные в табл. 7, рассчитываются параметры соответствующей дифференциальной модели:

$$A' = 0.8484; B = 208.644; C = 216.410; D = 1.7310.$$

3. Рассчитывается значение параметра  $A$ , обеспечивающего получение площади под дифференциальной кривой, равной 1, (проводится нормировка) [12]:

$$\text{Так как } \Delta Q = \frac{AC^D}{D} \times \left[ C \left( \frac{D-1}{D} \right)^{\frac{1}{D}} \right]^{-D+1} \times \exp\left(\frac{D-1}{D}\right) = 1$$

$$A = 1 \times 1.7310 / (((216.410 \times (((1.7310 - 1) / 1.7310)^{(1/1.7310)}))^{(-1.7310 + 1)}) \times \exp((1.7310 - 1) / 1.7310) \times (216.410^{1.7310})) = 0.0036431$$

4. Далее в программе TableCurve 2D в меню открывается закладка “data” (“view function (X)”) и вводится текст:

$$X * \text{WEIBULL}_-(0.0036431, 208.644, 216.410, 1.731)$$

Вносятся пределы по изменению  $X$  от 0 до 1000.

5. Нажав клавишу “Fn” и затем “Eval”, можно подобрать нижний предел интегрирования для обеспечения требуемой точности (в данном примере 80). Математическое ожидание составило 270.026.

6. Для расчета дисперсии вводится текст следующего содержания:

$$(X-270.026)^2 * WEIBULL_(0.0036431, 208.644, 216.410, 1.731)$$

В итоге программа выдает результат по расчету дисперсии, равный 13196.614.

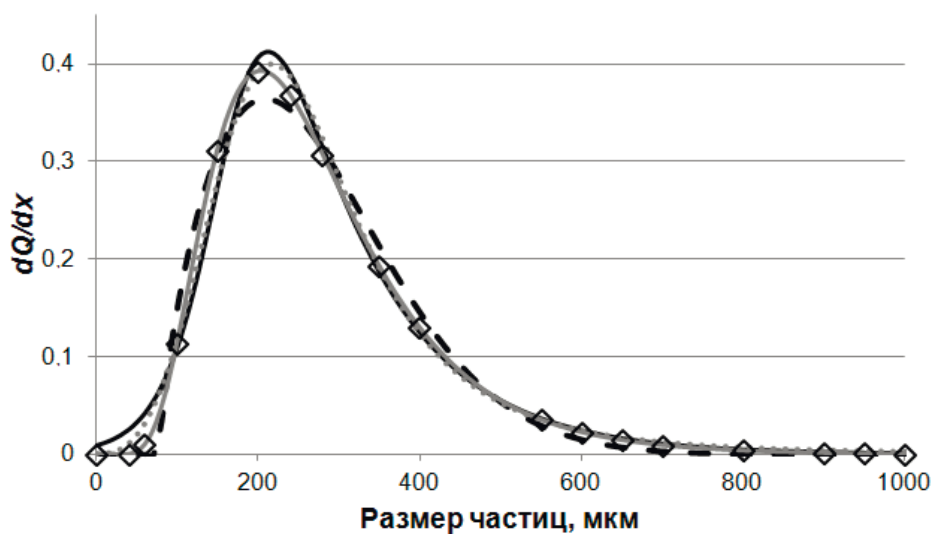
7. После замены в приведенной выше записи показателя степени на 3 или на 4 программа выдает значение моментов более высоких порядков.

Проведенный статистический анализ позволил определить для перечисленных в таблице дифференциальных моделей основные статистические моменты функций распределения частиц резинового порошка, получаемого методом ВСИ из отработанных шин и резиновых элементов противоголозов. Результаты приведены в табл. 9.

**Таблица 9.** Структурные характеристики вариационного ряда и статистические моменты для функций распределения 8088-8052, 8092-8062, 8013-8040 и 8080-8032

№ модели	<i>A</i>	<i>Md</i>	<i>Mo</i>	<i>Mx</i>	<i>D</i>	$\sigma$	<i>Sk</i>	<i>E</i>
Образец резинового порошка № 1								
8052	0.3639	252.35	208.64	270.03	13196.61	114.88	1.25	0.70
8062	0.4112	249.19	212.98	273.06	16449.90	128.26	1.58	3.21
8032	0.3933	250.55	203.98	276.44	16730.88	129.35	1.32	2.52
8040	0.3997	252.11	216.38	275.82	18709.17	136.78	1.56	3.53
Образец резинового порошка № 2								
8052	0.3844	225.89	181.23	242.79	11805.98	108.6553	1.02	1.05
8062	0.4322	222.81	187.47	247.544	16377.37	127.97	1.34	2.86
8032	0.4166	224.57	176.98	251.58	16137.43	127.03	1.43	3.02
8040	0.4222	225.74	189.37	252.22	18200.31	134.91	1.67	4.10

Подводя итог, можно сказать, что в ряде работ [6, 17] отмечаются достоинства и недостатки ряда законов распределения, используемых для описания гранулометрического состава дисперсных наполнителей. Применительно к резиновым порошкам можно отметить следующее: для функции распределения Вейбулла, несмотря на его явные преимущества с позиции адекватности модели, характерны самые низкие значения коэффициента асимметрии и эксцесса. Считается [17], что распределение Вейбулла соответствует гранулометрическому составу материалов, для которых характерно резкое снижение доли малых частиц с уменьшением минимального размера частиц, что оказалось не вполне применимо к исследуемым измельченным вулканизатам. При использовании логистической функции (пара уравнений 8013-8040) коэффициент эксцесса существенно отличается от данных, полученных с использованием остальных законов распределения. Применение асимметричного сигмоида (уравнения 8092-8062) для двух образцов предполагает нижний предел варьирования абсциссы в области отрицательных значений (рис. 2, табл. 4).



**Рис. 2.** Графическая интерпретация дифференциальных уравнений, описывающих распределение размеров частиц измельченных вулканизатов (образец № 1):  
— — — — — распределение Вейбулла (8052); — — — — — асимметричный сигмоид (8062);  
..... — логистическая функция (8040); — — — — — логарифмически нормальная функция распределения (8032);  $\diamond$  — экспериментальные данные.

### Заключение

Анализируя результаты апробации моделей в данной работе для описания интегральной кумулятивной и дифференциальной кривых, связанные с определением критериев адекватности и параметров моделей, структурных характеристик вариационного ряда и статистических моментов, можно отметить преимущество логарифмически нормальной функции распределения (Log Normal Cumulative) – уравнений 8080 (интегральная форма) и 8032 (дифференциальная форма). Если по всем показателям критериев адекватности (табл. 5) используемые в работе модели показали высокий уровень предсказательной способности, то уравнения 8080 и 8032 отличали среди них самые высокие значения критерия Фишера и наиболее высокая аппроксимирующая способность (см. рис. 2).

Проверка гипотезы о согласии эмпирической формы распределения фракционного состава измельченных вулканизатов с теоретическими вероятностными законами распределения, осуществляемая с использованием критериев К. Пирсона, А.Н. Колмогорова при заданном уровне значимости  $\alpha = 0.5$ , показала наименьшие величины критерия К. Пирсона для модели 8032.

Принимая логарифмически нормальную функцию распределения для описания фракционного состава исследованных образцов измельченных вулканизатов, можно отметить, что основной объем эластичных наполнителей, согласно показателям  $M_0$  и  $M_x$ , составляют фракции с размером частиц 180–270 мкм. Сопоставляя особенности геометрической формы функции распределения частиц исследованных резиновых порошков с рассчитанными количественными показателями структурных характеристик вариационного ряда и статистических моментов, можно отметить, что независимо от исходного сырья, используемого для получения эластичных наполнителей, применение метода высокотемпературного сдвигового измельчения обеспечивает получение резиновых порошков, для которых характерны общие признаки.

В результате измельчения отработанных шин и резиновых элементов лицевой части противогазов методом ВСИ формируется продукт вторичной переработки резин, для которого характерно унимодальное несимметричное островершинное распределение частиц по размерам с правосторонней (положительной) асимметрией, где математическое ожидание, мода и медиана располагаются в порядке возрастания в следующей последовательности:  $M_o < M_d < M_x$ .

### Литература:

1. Каблов В.Ф., Перфильев А.В., Шабанова В.П., Перфильев А.А. Альтернативная технология изготовления резиновых изделий из продуктов рециклинга автомобильных шин // Каучук и резина. 2017. Т. 76. № 3. С. 172–175.
2. Мяделец В.В., Касперович А.В. Исследование влияния модификации поверхности измельченного вулканизата на характер взаимодействия с эластомерной матрицей // Клеи. Герметики. Технологии. 2018. № 1. С. 20–25.
3. Никольский В.Г., Дударева Т.В., Красоткина И.А., Зверева У.Г., Бекешев В.Г., Рочев В.Я., Каплан А.М., Чекунаев Н.И., Внукова Л.В., Стырикович Н.М., Гордеева И.В. Разработка и свойства новых наномодификаторов для дорожного покрытия // Химическая физика. 2014. Т. 33. № 7. С. 87–93.
4. Протасов Н.И. Резиновая крошка: потенциал, требующий освоения // Твердые бытовые отходы. 2016. № 5 (117). С. 41–43.
5. Бочарова О.Е., Никольский В.Г., Красоткина И.А., Наумова Ю.А., Козлов В.А. Эластичные наполнители – продукты вторичной переработки резин, получаемые методом высокотемпературного сдвигового измельчения // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 3. С. 23–27.
6. Нигматуллина А.И., Закирова Л.Ю., Лысянский А.В. Результаты изучения гранулометрического состава древесных наполнителей современными методами // Вестник технологического университета. 2019. Т. 22. № 1. С. 62–66.
7. Xu R. Particle characterization: Light scattering methods. New York: Kluwer Academic Pub., 2000. 397 p.
8. Syvitski P.M. Principles, methods, and application of particle size analysis. New York: Cambridge University Press, 1991. 368 p. ISBN: 0.521.36472.8
9. Зверева У.Г. Резинобитумные композиты на основе дорожного битума и активного резинового порошка (АПДР): получение, структура, реологические свойства, применение: дисс. ... канд. хим. наук. Москва, 2016. 149 с.
10. Белов В.В., Образцов И.В., Иванов В.К., Коноплев Е.Н. Компьютерная реализация решения научно-технических и образовательных задач: учебное пособие. Тверь: ТвГТУ, 2015. 108 с.
11. Агаянц И.М. Азы статистики в мире химии. Обработка экспериментальных данных. Санкт-Петербург: НОТ, 2015. 618 с.
12. Давыдов А.А. Динамика развития человека (Сборник статей). Официальный сайт РОС, 2011. Режим доступа: [http://www.ssa-rss.ru/index.php?page\\_id=22&id=53#13](http://www.ssa-rss.ru/index.php?page_id=22&id=53#13) - свободный
13. Гнеушев А.Н., Гурченков А.А., Мороз И.И. Прямой метод оценки параметров двусегментной кусочно-логистической кривой // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Приборостроение. 2018. № 1. С. 31–48.
14. Агаянц И.М., Кашкинова Ю.В. Количественная интерпретация кинетических кривых // Ученые записки МИТХТ. 2004. Вып. 11. С. 3–8.
15. Агаянц И.М., Наумова Ю.А., Кузнецов А.С. Анализ корреляционных соотношений в области реометрических исследований резин // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 1. С. 15–19.
16. Крамер Г. Математические методы статистики. М.: Мир, 1975. 648 с.
17. Дивинец А.А., Дереченник С.С., Разумейчик В.С. Выбор вероятностного закона распределения для модельного описания дисперсности заполнителя бетонного композита // Вестник Брестского государственного технического университета. 2015. № 5. С. 54–57.

### References:

1. Kablov V.F., Perfil'ev A.V., Shabanova V.P., Perfil'ev A.A. Alternative technology of manufacturing of rubber products using recycling tires products. *Kauchuk i rezina* = International Polymer Science and Technology. 2017; 76(3):172-175 (in Russ.).



2. Myadelets V.V., Kasperovich A.V. Investigation of the effect of surface modification of crushed vulcanizate on the nature of interaction with the elastomeric matrix. *Klei. Germetiki. Tekhnologii* [Glues. Sealants. Technologies]. 2018;(1):20-25 (in Russ.).
3. Nikol'skii V.G., Dudareva T.V., Krasotkina I.A., Zvereva U.G., Bekeshev V.G., Rochev V.Y., Kaplan A.M., Chekunaev N.I., Vnukova L.V., Styrikovich N.M., Gordeeva I.V. Development and properties of new nanomodifiers for road pavement. *Russian Journal of Physical Chemistry*. B. 2014;8(4):577-583. <https://doi.org/10.1134/S1990793114040071>
4. Protasov N.I. Crumb rubber: Potential that require development. *Tverdye bytovie otkhody* = Municipal Solid Waste. 2016;5(117):41-43 (in Russ.).
5. Bocharova O.E., Nikolsky V.G., Krasotkina I.A., Naumova Yu.A., Kozlov V.A. Elastic fillers are products of secondary processing of rubbers obtained by high-temperature shear grinding. *Vestnik MITHT* = Fine Chemical Technologies. 2011;6(3):23-27 (in Russ.).
6. Nigmatullina A.I., Zakirova L.Y., Lysyansky V.A. The results of the study of granulometric composition of wood fillers modern methods. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* = Bulletin of Technological University. 2019;22(1):62-66 (in Russ.).
7. Xu R. Particle characterization: Light scattering methods. New York: Kluwer Academic Pub., 2000. 397 p.
8. Syvitski P.M. Principles, methods, and application of particle size analysis. New York: Cambridge University Press, 1991. 368 p. ISBN: 0.521.36472.8
9. Zvereva U.G. Rubber-bitumen composites based on road bitumen and active rubber powder (APDDR): preparation, structure, rheological properties, application: Cand. of Sci. (Chemistry) diss. Moscow, 2016. 149 p. (in Russ.).
10. Belov V.V., Obraztsov I.V., Ivanov V.K., Konoplev E.N. Computer implementation of scientific, technical and educational tasks. Tver: TvGTU Publ., 2015. 108 p. (in Russ.).
11. Agayants I.M. Basics of statistics in the world of chemistry. Experimental data processing. St. Petersburg: NOT Publ., 2015. 618 p. (in Russ.).
12. Davydov A.A. Dynamics of human development (Collection of articles). Official site ROS (Russian society of sociologists), 2011. Mode of access: [http://www.ssa-rss.ru/index.php?page\\_id=22&id=53#13](http://www.ssa-rss.ru/index.php?page_id=22&id=53#13) - free
13. Gneushev A.N., Gurchenkov A.A., Moroz I.I. Direct method of estimating parameters of two-segmented piecewise logistic curve. *Vestnik MGTU im. N.E. Baumana. Ser. Priborostroenie* = Herald of the Bauman Moscow State Technical University. Ser. Instrument Engineering. 2018;(1):31-48 (in Russ.).
14. Agayants I.M., Kashkinova Yu.V. Quantitative interpretation of kinetic curves. *Uchenye zapiski MITHT* = Scientific Proceedings of Moscow State University of Fine Chemical Technologies. 2004;(11):3-8 (in Russ.).
15. Agayants I.M., Naumova Yu.A., Kuznetsov A.S. Analysis of correlation relations in the field of rheometric studies of rubbers. *Vestnik MITHT* = Fine Chemical Technologies. 2013;8(1):15-19 (in Russ.).
16. Kramer G. Mathematical methods of statistics. Moscow: Mir Publ., 1975. 648 p. (in Russ.).
17. Divinets A.A., Derechennik S.S., Razumeichik V.S. Choice of probability law of distribution for model descriptions the dispersion of the filler concrete composites. *Vestnik Brestskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* = Vestnik of Brest State Technical University. 2015;(5):54-57 (in Russ.).

**Об авторах:**

**Наумова Юлия Анатольевна**, доктор технических наук, доцент, профессор кафедры химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: [naumova\\_yulia@mail.ru](mailto:naumova_yulia@mail.ru). ResearcherID C-1077-2018.

**Гордеева Ирина Владимировна**, аспирант кафедры химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86); младший научный сотрудник Института химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (119991, Москва, ул. Косыгина, 4). E-mail: [irinavolchenko90@yandex.ru](mailto:irinavolchenko90@yandex.ru)

**About the authors:**

**Yulia A. Naumova**, Dr. of Sci. (Engineering), Docent, Professor of the F.F. Koshelev Chair of Chemistry and Processing Technology of Elastomers, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia). E-mail: [naumova\\_yulia@mail.ru](mailto:naumova_yulia@mail.ru). ResearcherID C-1077-2018.

**Irina V. Gordeeva**, Postgraduate Student of the F.F. Koshelev Chair of Chemistry and Processing Technology of Elastomers, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia); Senior Researcher, N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences (4, ul. Kosygina, Moscow 119991, Russia). E-mail: [irinavolchenko90@yandex.ru](mailto:irinavolchenko90@yandex.ru)