ТЕХНОЛОГІЯ ЛЕГКОЇ ТА ХАРЧОВОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

УДК 677.027.625 DOI https://doi.org/10.35546/kntu2078-4481.2025.3.1.40

Т. С. АСАУЛЮК
кандидат технічних наук,
науковий співробітник науково-дослідного сектору
Херсонський національний технічний університет
ORCID: 0000-0001-5961-6895

Ю. Г. САРІБЄКОВА
доктор технічних наук, професор,
головний науковий співробітник науково-дослідного сектору
Херсонський національний технічний університет
ORCID: 0000-0001-6430-6509

І. М. КУЛІШ
кандидат технічних наук, доцент,
завідувач аспірантури і докторантури
Херсонський національний технічний університет
ORCID: 0000-0002-0961-5904

І. В. ГОРОХОВ
науковий співробітник науково-дослідного сектору
Херсонський національний технічний університет
ORCID: 0000-0002-9483-4123

О. Я. СЕМЕШКО
доктор технічних наук, старший дослідник,
професор кафедри хімічних технологій, експертизи
та безпеки харчової продукції
Херсонський національний технічний університет
ORCID: 0000-0002-8309-5273

ВПЛИВ МОДИФІКАЦІЇ ОРГАНОСІЛАНОМ НА ВЛАСТИВОСТІ ПОВЕРХНІ СИНТЕЗОВАНИХ НАНОЧАСТИНОК ZNO

Дослідження спрямоване на вирішення проблеми забезпечення пролонгованої антимікробної дії композитних покриттів для текстильних матеріалів. Запропоновано застосування наночастинок ZnO, *модифікованих біфункціональним органосіланом, у складі полімерно-колоїдних опоряджувальних композицій для заключної обробки тканин.*

У роботі представлені результати дослідження впливу поверхневої модифікації органосіланом наночастинок ZnO, *попередньо синтезованих удосконаленим ресурсозберігаючим методом прямого осадження із водного розчину. Як модифікуючий агент обрано 3-гліцидоксипропілтриметоксисілан (GPTMS), який окрім метокси-груп містить епоксидну функціональну групу. Кількість GPTMS для модифікації становила 1,5 ммоль в розрахунку на 1 г синтезованих наночастинок* ZnO. *Реакція модифікації проводилась при температурі 70 °С протягом 3 годин з наступним осадженням, промиванням і висушуванням наночастинок. Оцінювання модифікованих зразків* ZnO *здійснювалось шляхом дослідження морфологічної структури наночастинок за допомогою електронної скануючої мікроскопії (СЕМ) і елементного аналізу методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX). За результатами аналізу мікрофотографій встановлено, що модифікація обраним органосіланом сприяє зниженню ступеня агломерації наночастинок* ZnO. *Дослідження елементного складу показало наявність* Si *у модифікованому зразку* ZnO, *що підтверджує утворення шару органосілану на поверхні наночастинок.*

Обґрунтовано наукову гіпотезу щодо підвищення стійкості іммобілізації нанонаповнювача у акриловій полімерній матриці шляхом введення епоксидної функціональної групи в результаті поверхневої модифікації наночастинок ZnO *3-гліцидоксипропілтриметоксисіланом.*

Ключові слова: *наночастинки* ZnO, *модифікація, 3-гліцидоксипропілтриметоксисілан, морфологічна структура, елементний аналіз.*

© Асаулюк Т. С., Сарібєкова Ю. Г., Куліш І. М., Горохов І. В., Семешко О. Я., 2025
Стаття поширюється на умовах ліцензії CC BY 4.0

T. S. ASAULYUK
Candidate of Technical Science, Researcher of Research Sector
Kherson National Technical University
ORCID: 0000-0001-5961-6895

YU. G. SARIBYEKOVA
Doctor of Technical Science, Professor,
Chief Researcher of Research Sector
Kherson National Technical University
ORCID: 0000-0001-6430-6509

I. M. KULISH
Candidate of Technical Science, Associate Professor,
Head of Postgraduate and Doctoral Studies
Kherson National Technical University
ORCID: 0000-0002-0961-5904

I. V. HOROKHOV
Researcher of Research Sector
Kherson National Technical University
ORCID: 0000-0002-9483-4123

O. YA. SEMESHKO
Doctor of Technical Science, Senior Researcher,
Professor at the Department of Chemical Technologies, Expertise
and Food Safety
Kherson National Technical University
ORCID: 0000-0002-8309-5273

EFFECT OF ORGANOSILANE MODIFICATION ON THE SURFACE PROPERTIES OF SYNTHESIZED ZNO NANOPARTICLES

The research is aimed at addressing the problem of ensuring prolonged antimicrobial action of composite coatings for textile materials. The application of ZnO *nanoparticles modified with a bifunctional organosilane within polymer-colloidal finishing compositions for the final treatment of fabrics is proposed.*

The paper presents the results of a study on the effect of organosilane surface modification on ZnO *nanoparticles, which were preliminarily synthesized using an improved resource-saving direct precipitation method from an aqueous solution. 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS) was selected as the modifying agent, which contains an epoxy functional group in addition to methoxy groups. The amount of GPTMS used for modification was 1.5 mmol per 1 g of synthesized* ZnO *nanoparticles. The modification reaction was carried out at a temperature of 70 °C for 3 hours, followed by precipitation, washing, and drying of the nanoparticles. Evaluation of the modified* ZnO *samples was conducted by studying the morphological structure of the nanoparticles using scanning electron microscopy (SEM) and elemental analysis by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). Analysis of the micrographs established that modification with the selected organosilane promotes a reduction in the degree of agglomeration of* ZnO *nanoparticles. Elemental composition analysis revealed the presence of* Si *in the modified* ZnO *sample, confirming the formation of an organosilane layer on the nanoparticle surface.*

The scientific hypothesis regarding the enhancement of nanofiller immobilization stability in the acrylic polymer matrix through the introduction of an epoxy functional group as a result of surface modification of ZnO *nanoparticles with 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane is substantiated.*

Key words: ZnO *nanoparticles, modification, 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane, morphological structure, elemental analysis.*

Постановка проблеми

Антимікробна обробка текстильних матеріалів має подвійне призначення: захист організму людини від впливу патогенної мікрофлори при контакті з текстильними виробами та забезпечення збереження властивостей самої тканини шляхом інгібування дії мікроорганізмів. Актуальність даного напрямку обумовлена тим, що текстильні матеріали можуть слугувати сприятливим субстратом для розвитку бактерій, цвілевих грибів та дріжджів, життєдіяльність яких активізується за наявності вологи та оптимального температурного режиму. Як наслідок, текстильні вироби здатні виступати активними переносниками патогенних мікроорганізмів та вірусів.

Загалом, проблема забезпечення внутрішнього ринку текстильними матеріалами з антимікробними властивостями вітчизняного виробництва зумовлена відсутністю інноваційних технологій виробництва певного асортименту продукції. Створення науково обґрунтованого підходу до розробки полімерно-колоїдних композиційних складів з урахуванням призначення тканин могла б вирішити проблему надання стійких антимікробних властивостей текстильним матеріалам різного сировинного складу.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Перспективним напрямом функціоналізації текстильних матеріалів антимікробними властивостями є використання нанопрепаратів на основі металів та їх оксидів. Значний науковий інтерес зосереджений на дослідженнях наночастинок ZnO, що характеризуються як багатофункціональний, економічно вигідний та екологічно безпечний матеріал. До переваг застосування ZnO як антимікробного агенту належать: висока ефективність щодо антибіотикорезистентних штамів мікроорганізмів, низький рівень токсичності та термостабільність. Значна фотокаталітична активність ZnO посилює взаємодію наноматеріалу з бактеріальними клітинами. На відміну від наночастинок TiO_2, біоцидна активність ZnO проявляється також в умовах відсутності УФ-опромінення.

Незважаючи на достатньо вивчену біоцидну активність ZnO, молекулярні механізми її антимікробної дії залишаються предметом наукових дискусій. Серед основних гіпотез, що розглядаються в літературі [1], можна виділити такі процеси: по-перше, адгезія наночастинок до клітинних стінок із подальшим порушенням цілісності мембран; по-друге, генерація активних форм кисню (АФК) на поверхні наночастинок; по-третє, індукція оксидативного стресу за рахунок вивільнення іонів Zn^{2+}, що призводить до апоптозу клітин. Існує припущення, що антибактеріальна дія є результатом синергетичного ефекту від вказаних механізмів.

Надання антимікробних властивостей текстильним матеріалам може здійснюватися як на етапі перетворення волокноутворюючого полімеру на текстильне волокно, так і на стадії обробки готового волокна, полотна або виробу. Важливо відзначити, що метод функціоналізації на стадії синтезу полімерного матеріалу застосовується виключно для синтетичних текстильних матеріалів і є технологічно неприйнятним для природних волокон. Щодо целюлозних матеріалів, перспективним підходом є in situ синтез наночастинок металів безпосередньо на текстильному полотні [2, 3], проте практична реалізація цієї методики у промислових умовах пов'язана зі значними труднощами. Найбільш технологічно та економічно доцільним вважається метод застосування антибактеріальних агентів на етапі заключного опорядження тканин, оскільки він потребує зміни лише завершальної ланки виробничого процесу. Водночас, висока вартість імпортних нанопрепаратів обмежує масштабне впровадження цієї технології на вітчизняних текстильних підприємствах.

Ключовою проблемою технологій антимікробного опорядження текстилю є забезпечення стабільності функціональних властивостей модифікованих матеріалів. Ця проблема обумовлена недостатньою адгезією біоцидних агентів до текстильних волокон та їхньою міграцією з поверхні матеріалу під час експлуатації виробів.

Досягнення стійкої іммобілізації антимікробних реагентів на поверхні текстильних матеріалів можливе шляхом формування композитних полімерних покриттів, що забезпечить збереження експлуатаційних характеристик, набутих матеріалом в результаті модифікації біоцидними препаратами.

Необхідно відзначити, що істотним обмеженням застосування наночастинок у багатокомпонентних водних системах, якими є опоряджувальні композиції для обробки текстильних матеріалів, виступає схильність частинок до агрегації, зумовлена наявністю високої нескомпенсованої поверхневої енергії. Оскільки саме рівномірний розподіл нанонаповнювача визначає властивості полімерного нанокомпозиту та, як наслідок, якість функціонального покриття, основною вимогою є забезпечення контролю дисперсності наночастинок у полімерній матриці.

До основних характеристик дисперсій належать ступінь агломерації та величина поверхневого заряду. Агрегативна стійкість водних дисперсій наночастинок ZnO зумовлена переважно іонно-електростатичним фактором. При диспергуванні наночастинок у водних середовищах поверхнева іонізація разом із адсорбцією катіонів або аніонів призводить до виникнення поверхневого заряду та формування електричного потенціалу на межі поділу фаз «поверхня частинки – об'єм дисперсійного середовища». Відповідно до класичної теорії стійкості дисперсних систем, підвищення поверхневого заряду частинок сприяє посиленню електростатичної сили відштовхування, що запобігає процесу агломерації.

Отже, основною умовою створення функціональних опоряджувальних композицій із застосуванням наночастинок є рівномірний розподіл наповнювача у полімерній матриці, чому може сприяти як зменшення розміру частинок, так і модифікація їх поверхні спеціальними речовинами, що змінюють поверхневий заряд.

Поверхнева модифікація наночастинок є перспективним шляхом для успішного застосування наноматеріалів у полімерно-колоїдних опоряджувальних системах. У роботі [4] описано модифікацію наночастинок ZnO шляхом прищеплення на їх поверхню полістиролу для покращення диспергованості частинок та зменшення їхньої фотокаталітичної активності. У дослідженні [5] проведено модифікацію різних оксидних наночастинок за допомогою 3-метакрилоксипропілтриметоксисілану, в результаті чого сумісність модифікованих частинок з органічними матрицями була покращена. Автори роботи [6] покрили комерційні наночастинки ZnO амінопропілтриетоксисіланом за різних умов і виявили, що покриття є контрольованим, розмір кристалітів залишається майже

незмінним, процес щеплення не змінює спектри пропускання ZnO, а покриття з аміносілану може збільшити фотостабільність.

Таким чином, інтерес представляє дослідження впливу поверхневої модифікації наночастинок ZnO на взаємодію нанонаповнювача з матрицею полімерних зв'язуючих, що застосовуються у опоряджувальних композиціях для обробки текстильних матеріалів.

Формулювання мети дослідження

Метою роботи є проведення модифікації попередньо синтезованих наночастинок ZnO органосіланом і дослідження поверхневих властивостей модифікованого кристалічного наноматеріалу.

Викладення основного матеріалу дослідження

У технології заключної обробки текстилю важливе практичне значення мають водні дисперсії акрилових полімерів, що зумовлено оптимальним поєднанням експлуатаційних характеристик і відповідністю актуальним екологічним стандартам.

З метою забезпечення високої ефективності і пролонгованої дії функціонального нанокомпозитного покриття необхідно провести модифікацію поверхні нанонаповнювача.

Для дослідження використовували наночастинки ZnO, що синтезовані удосконаленим ресурсозберігаючим методом прямого осадження із водного розчину з використанням прекурсорів $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ і NaOH [7].

У даній роботі як модифікуючий агент обрано біфункціональний органосілан – 3-гліцидоксипропілтриметоксисілан (GPTMS), структурна формула якого наведена на рис. 1.

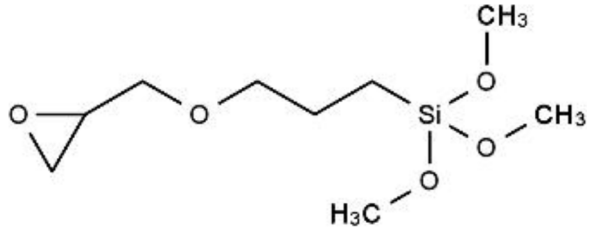


Рис. 1. Структурна формула 3-гліцидоксипропілтриметоксисілану (GPTMS)

Модифікація попередньо синтезованих наночастинок ZnO проводилась за наступною методикою. Досліджуваний органосілан GPTMS у кількості 1,5 ммоль в розрахунку на 1 г наночастинок гідролізували при pH 4 протягом 1 години при кімнатній температурі у розчині етанол/вода (50 : 50) з додаванням мінеральної кислоти (HCl 1H). До 1 г синтезованих наночастинок ZnO додавали 100 мл етанолу (96 %), перемішували 5 хв. на магнітній мішалці, а потім обробляли на ультразвуковому диспергаторі протягом 10 хв. Отриману суспензію переносили до трьохгорлої колби, куди по краплям додавали розчин сілану при постійному перемішуванні. Потім pH піднімали до 10 шляхом додавання необхідної кількості NaOH (1H). Реакція проходила при температурі 70 °C протягом 3 годин. Після модифікації наночастинки центрифугували, промивали етанолом і висушували при 60 °C.

Схема механізму модифікації поверхні наночастинок ZnO біфункціональним органосіланом GPTMS представлена на рис. 2.

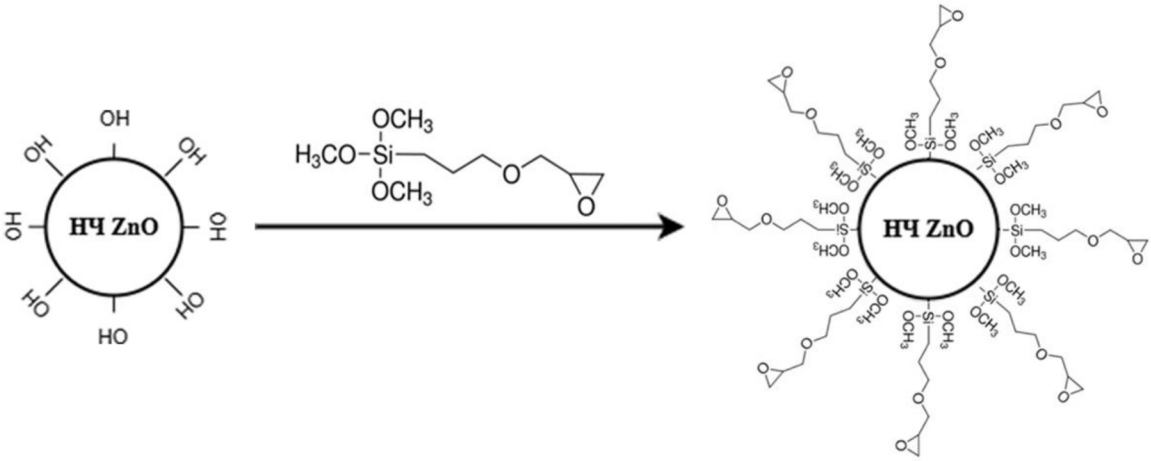
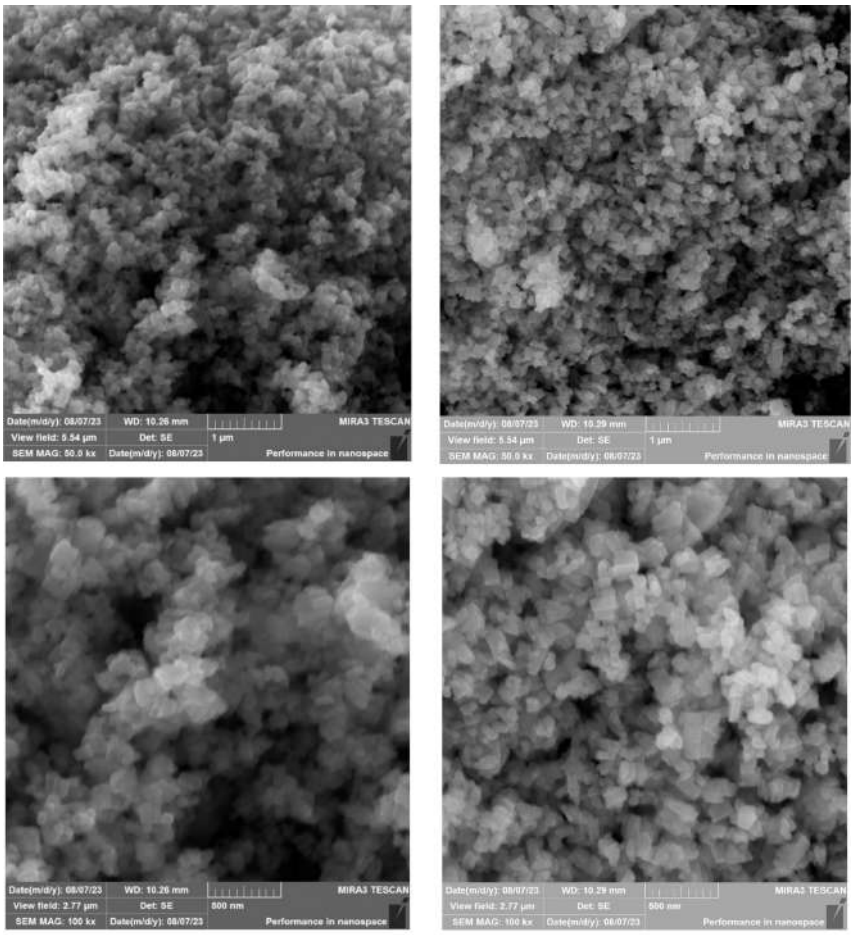


Рис. 2. Схематичний механізм поверхневої модифікації наночастинок ZnO органосіланом GPTMS

Дослідження морфологічної структури наночастинок ZnO і елементний аналіз синтезованих зразків здійснювали за допомогою електронної скануючої мікроскопії (СЕМ) на мікроскопі MIRA 3 FE-SEM (TESCAN, Чехія), оснащеному енергодисперсійним рентгенівським детектором (EDX) (Oxford Instruments, Великобританія). Зразок розміщувався на електропровідній непористій вуглецевій стрічці. Для усунення ефектів заряду зразок покривався тонким провідним шаром золота товщиною 3 нм. Для мікрофотографій СЕМ використовувалося збільшення 50 000*x* та 100 000*x*.

Морфологія поверхні досліджуваних модифікованих наночастинок ZnO порівнювалася з немодифікованим синтезованим зразком (рис. 3).



а) б)

Рис. 3. СЕМ-зображення зразків наночастинок ZnO при збільшенні 50 000*x* та 100 000*x*: а) немодифікований; б) модифікований

Отримані мікрофотографії (рис. 3, *а*, *б*) свідчать, що обидва зразки досліджуваних кристалічних матеріалів складаються з однорідних за розміром наночастинок переважно у формі коротких стрижнів, що є типовою морфологією частинок ZnO, синтезованих у гексагональній структурі вюрциту [7]. Після модифікації (рис. 3, *б*) спостерігається зниження ступеня агломерації наночастинок у порівнянні з вихідним зразком ZnO (рис. 3, *а*), що свідчить про зміну поверхневої енергії модифікованих частинок.

Результати дослідження елементного складу модифікованих наночастинок ZnO методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX) представлені на рис. 4.

Аналіз отриманих даних на рис. 4 показує, що після модифікації наночастинок на спектрі EDX окрім сильних характерних піків Zn та O спостерігається наявність піку, що відноситься до Si. При цьому атомний відсоток вмісту цього елементу у досліджуваному модифікованому наноматеріалі становить 0,4 %. Поява характерного піку Si в наведеному спектрі EDX свідчить про наявність шару органосілану на поверхні наночастинок ZnO, що підтверджує успішну модифікацію.

Відомо, що при використанні епоксидів як зшиваючих агентів для композицій на основі акрилових полімерів, в реакції приймають участь як карбоксильні, так і гідроксильні функціональні групи полімерного зв'язуючого,

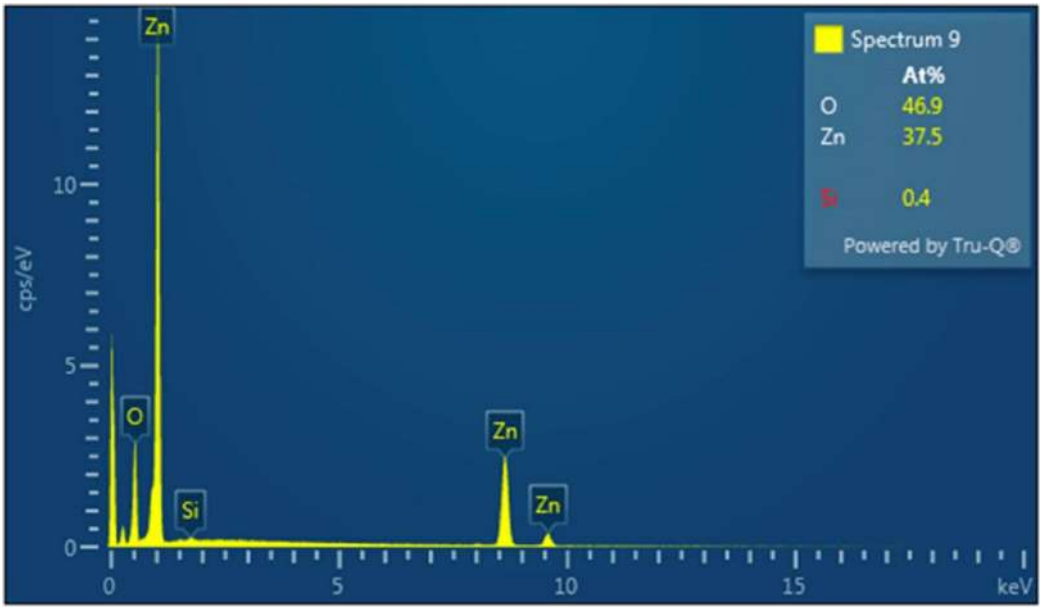


Рис. 4. Спектр EDX модифікованих наночастинок ZnO

що призводить до утворення ефірних зв'язків (рис. 5) [8, 9]. В результаті отримують безпечні і стійкі до фізико-хімічних впливів полімерні системи.

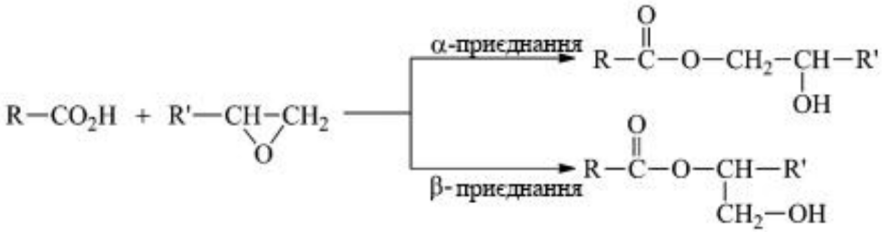


Рис. 5. Реакція між епоксидом та акриловим полімером

Таким чином, наявність епоксидної групи у структурі досліджуваного органосілану (рис. 1) дозволить хімічно зафіксувати модифіковані наночастинки ZnO у акриловій полімерній матриці.

У зв'язку з вищевикладеним, подальші дослідження будуть сконцентровані на оптимізації складу полімерно-колоїдних систем, що містять модифіковані наночастинки ZnO, з метою досягнення пролонгованої антимікробної ефективності композитних покриттів.

Висновки

У роботі проведено поверхневу модифікацію попередньо синтезованих наночастинок ZnO із застосуванням 3-гліцидоксипропілтриметоксисілану. В результаті дослідження морфологічної структури модифікованого кристалічного матеріалу методом скануючої електронної мікроскопії встановлено, що після модифікації обраним органосіланом спостерігається зменшення ступеня агломерації наночастинок, що дозволить покращити диспергованість нанонаповнювача у полімерно-колоїдних опоряджувальних системах. За результатами елементного аналізу модифікованих наночастинок ZnO у спектрі EDX виявлено наявність елемента Si з атомним відсотком 0,4 % у досліджуваному зразку, що підтверджує поверхневу модифікацію наночастинок органосіланом.

Список використаної літератури

1. Raha S., Ahmaruzzaman M. ZnO nanostructured materials and their potential applications: progress, challenges and perspectives. *Nanoscale Adv*., 2022, 4(8), 1868–1925. doi: https://doi.org/10.1039/d1na00880c

2. Hu R., Yang J., Yang P., Wu Z., Xiao H., Liu Y., Lu M. Fabrication of ZnO@Cotton fabric with anti-bacterial and radiation barrier properties using an economical and environmentally friendly method. *Cellulose*, 2020, 27, 2901–2911. doi: https://doi.org/10.1007/s10570-019-02965-1

3. Abramov O. V., Gedanken A., Koltypin Y., Perkas N., Perelshtein I., Joyce E., Mason T. J. Pilot scale sonochemical coating of nanoparticles onto textiles to produce biocidal fabrics. *Surface & Coatings Technology*, 2009, 204, 718–722. doi: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.09.030

4. Hong R. Y., Li J. H., Chen L. L., Liu D. Q., Li H. Z., Zheng Y., Ding J. Synthesis, surface modification and photocatalytic property of ZnO nanoparticles. *Powder Technology*, 2009, 189, 426–432. doi: https://doi.org/10.1016/j.powtec.2008.07.004

5. Posthumus W., Magusin P. C. M. M., Brokken-Zijp J. C. M., Tinnemans A. H. A., van der Linde R. Surface modification of oxidic nanoparticles using 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane. *J. Colloid Interface Sci*., 2004, 269, 109–116. doi: https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.07.008

6. Grasset F., Saito N., Li D., Park D., Sakaguchi I., Ohashi N., Haneda H., Roisnel T., Mornet S., Duguet E. Surface modification of zinc oxide nanoparticles by aminopropyltriethoxysilane. *J. Alloy. Compd*., 2003, 360, 298–311. doi: https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00371-2

7. Asaulyuk T. S. Synthesis and structural characterization of ZnO nanoparticles / T. S. Asaulyuk, Yu. G. Saribyekova, O. Ya. Semeshko, I. M. Kulish // *Herald of Khmelnytskyi National University. Technical sciences*. – 2022. – № 4(311). – P. 35–41. doi: https://doi.org/10.31891/2307-5732-2022-311-4-35-41

8. Слепчук И. Влияние бесформальдегидных препаратов на процесс отверждения акриловых полимеров, используемых в композиционных отделочных составах / И. Слепчук, И. Н. Кулиш, Г. С. Сарибеков // *Вестник Херсонского национального технического университета. Технические науки*. – 2012. – № 2(45). – С. 180–183.

9. Cherdoud-Chihani A., Mouzali M., Abadie M. Study of crosslinking acid copolymer/DGEBA systems by FTIR. *J. Appl. Polym. Sci*., 2003, 87, 2033–2051. doi: https://doi.org/10.1002/app.11389

References

1. Raha S., Ahmaruzzaman M. (2022) ZnO nanostructured materials and their potential applications: progress, challenges and perspectives. *Nanoscale Adv*., 4(8), 1868–1925. doi: https://doi.org/10.1039/d1na00880c

2. Hu R., Yang J., Yang P., Wu Z., Xiao H., Liu Y., Lu M. (2020) Fabrication of ZnO@Cotton fabric with anti-bacterial and radiation barrier properties using an economical and environmentally friendly method. *Cellulose*, 27, 2901–2911. doi: https://doi.org/10.1007/s10570-019-02965-1

3. Abramov O. V., Gedanken A., Koltypin Y., Perkas N., Perelshtein I., Joyce E., Mason T. J. (2009) Pilot scale sonochemical coating of nanoparticles onto textiles to produce biocidal fabrics. *Surface & Coatings Technology*, 204, 718–722. doi: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.09.030

4. Hong R. Y., Li J. H., Chen L. L., Liu D. Q., Li H. Z., Zheng Y., Ding J. (2009) Synthesis, surface modification and photocatalytic property of ZnO nanoparticles. *Powder Technology*, 189, 426–432. doi: https://doi.org/10.1016/j.powtec.2008.07.004

5. Posthumus W., Magusin P. C. M. M., Brokken-Zijp J. C. M., Tinnemans A. H. A., Linde van der R. (2004) Surface modification of oxidic nanoparticles using 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane. *J. Colloid Interface Sci*., 269, 109–116. doi: https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.07.008

6. Grasset F., Saito N., Li D., Park D., Sakaguchi I., Ohashi N., Haneda H., Roisnel T., Mornet S., Duguet E. (2003) Surface modification of zinc oxide nanoparticles by aminopropyltriethoxysilane. *J. Alloy. Compd*., 360, 298–311. doi: https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00371-2

7. Asaulyuk T. S., Saribyekova Yu. G., Semeshko O. Ya., Kulish I. M. (2022) Synthesis and structural characterization of ZnO nanoparticles. *Herald of Khmelnytskyi National University. Technical sciences*, 4(311), 35-41. doi: https://doi.org/10.31891/2307-5732-2022-311-4-35-41

8. Slepchuk I., Kulish I. N., Saribekov G. S. (2012) Vliyanie besformaldegidnyih preparatov na protsess otverzhdeniya akrilovyih polimerov, ispolzuemyih v kompozitsionnyih otdelochnyih sostavah. [The influence of formaldehyde-free preparations on the curing process of acrylic polymers used in composite finishing compounds]. *Visnyk Khersonskoho natsionalnoho tekhnichnoho universytetu*, 2(45), 180–183.

9. Cherdoud-Chihani A., Mouzali M., Abadie M. (2003) Study of crosslinking acid copolymer/DGEBA systems by FTIR. *J. Appl. Polym. Sci*., 87, 2033–2051. doi: https://doi.org/10.1002/app.11389

Дата першого надходження рукопису до видання: 19.09.2025
Дата прийнятого до друку рукопису після рецензування: 16.10.2025
Дата публікації: 28.11.2025