

Министерство образования и науки Российской Федерации

Алтайский государственный технический
университет им. И.И.Ползунова



НАУКА И МОЛОДЕЖЬ

3-я Всероссийская научно-техническая
конференция
студентов, аспирантов и молодых ученых

СЕКЦИЯ

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

ПОДСЕКЦИЯ

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Барнаул – 2006

ББК 784.584(2 Рос 537)638.1

3-я Всероссийская научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Наука и молодежь". Секция «Химические технологии». Подсекция «Общая химия» / Алт.гос.техн.ун-т им. И.И.Ползунова. – Барнаул: изд-во АлтГТУ, 2006. – 10 с.

В сборнике представлены работы научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, проходившей в апреле 2006 г.

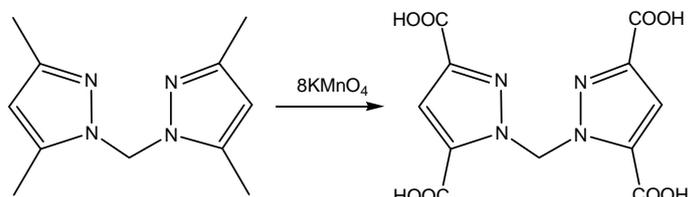
Организационный комитет конференции:

Максименко А.А., проректор по НИР – председатель, Марков А.М., зам. проректора по НИР – зам. председателя, Арзамарсова А.А. инженер Центра НИРС и молодых учёных – секретарь оргкомитета, Вихарев А.В., декан факультета химических технологий АлтГТУ – руководитель секции «Машиностроительные технологии и оборудование», Балашов А.В. – редактор.

ОКИСЛЕНИЕ БИС(3,5-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛ-1-ИЛ) МЕТАНА ПЕРМАНГНАТОМ КАЛИЯ

Потапов А. С. – аспирант
Зуйкова С. А. – к.х.н., доцент
Хлебников А. И. – д.х.н., профессор

Поли(пиразол-1-ил)алканы образуют комплексы с ионами почти всех переходных металлов и некоторыми элементами главных подгрупп. Направлением наших исследований является разработка методов включения фрагментов бис(пиразол-1-ил)метана в полимерные цепи с образованием хелатообразующих высокомолекулярных соединений. Свойства получаемых при этом полимеров возможно модифицировать при помощи боковых функциональных групп. Примером таких групп являются карбоксильные группы, которые, как известно, увеличивают гидрофильность полимерных цепей, повышая растворимость полимера в полярных растворителях. Повышенная растворимость, в свою очередь, облегчает переработку полимеров. Карбоксильные группы, можно получить окислением алкильных заместителей, присоединенных к ароматическим циклам. В связи с этим нами была исследована возможность окисления метильных групп в бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метане перманганатом калия в нейтральной среде.



Было установлено, что при введении в реакцию рассчитанного количества перманганата калия (2 моль на каждую окисляемую CH_3 -группу), окисление проходит не полностью. В спектре ЯМР ^1H продукта реакции наблюдаются сигналы в области 2.5-2.8 м.д., соответствующие непрореагировавшим метильным группам в положениях 3 и 5 пиразольного кольца (рисунок 1а). Соотношение интегральной интенсивности этих сигналов к суммарной интенсивности сигналов протонов CH_2 -группы и протонов в положении 4 в области 6.7-7.4 м.д. указывает на то, что окислено около 73% метильных групп. Кроме того, сигнал CH_3 -групп в положении 3 пиразольного цикла в 2.6 раза интенсивнее сигнала этих групп в положении 5, что указывает на гораздо более легкую их окисляемость. Близкая степень превращения метильных групп получена при применении 25%-ного избытка перманганата калия.

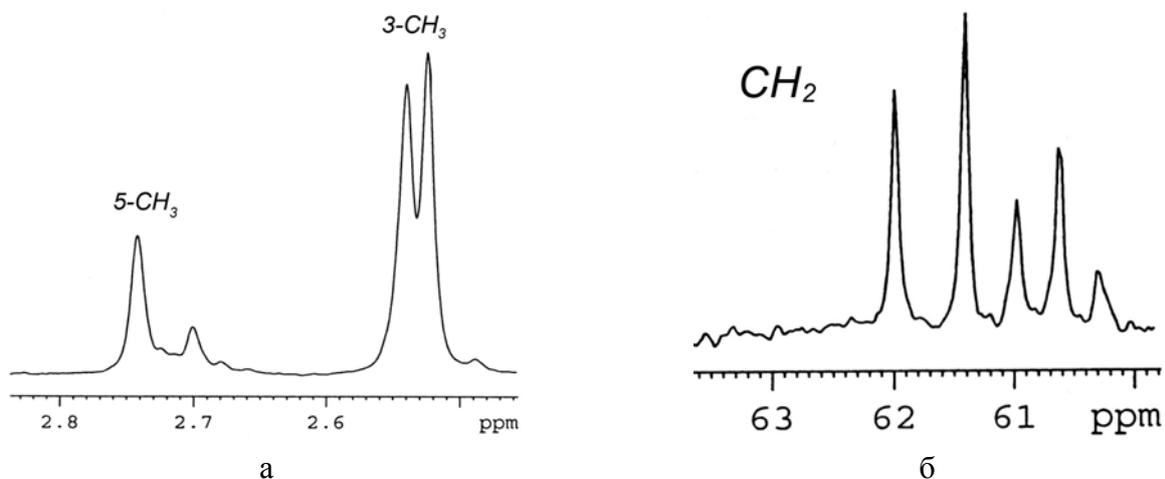


Рисунок 1 – Спектр ЯМР ^1H (300 МГц) в области резонанса метильных протонов (а) и ЯМР ^{13}C (75 МГц) в области резонанса атомов углерода CH_2 -мостика (б) продукта окисления бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метана в D_2O .

В спектре ЯМР ^{13}C натриевой соли полученного продукта в области сигналов атомов углерода CH_2 -мостика (60-62 м.д.) зарегистрировано 5 сигналов (рисунок 1б), что указывает на образование как минимум пяти продуктов с различным количеством и расположением карбоксильных групп. Спектр ЯМР ^{13}C снимали для натриевой соли кислоты, так как растворимость самой кислоты оказалась недостаточной для регистрации спектра.

По данным спектроскопии ЯМР ^1H , все четыре метильные группы были окислены за 18 часов при применении полуторакратного избытка перманганата калия при 80°C . Выход бис(3,5-дикарбоксипиразол-1-ил)метана составил 52%.

Таким образом, нами исследована возможность окисления метильных групп в бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метане. Показано, что окисление всех четырех метильных групп затруднено и требует применения избытка окислителя при повышенной температуре.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТВЕРДОФАЗНОГО ФОТОТРАВЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ

Домина Н. Г. - к.х.н., доцент каф. ОХ
Зуйкова С.А. - к.х.н., доцент каф. ОХ

Для измерения мощности источников энергии с высокой интенсивностью излучения используют отражательные дифракционные решетки, позволяющие без потери качества определять характеристики излучения в максимумах высших порядков, где оно значительно ослаблено.

Изготовление таких решеток механическим способом и фотолитографией не позволяет получить профиль штриха без микроскопических дефектов, искажающих энергетические характеристики излучения. Одним из наиболее перспективных является метод фототравления поверхности металлов полимерными галогенсодержащими органическими соединениями, позволяющими проводить процесс фототравления в контролируемых условиях.

В настоящей работе исследован процесс фототравления поверхности меди полимерными фоточувствительными композициями на основе поливинилхлоридной смолы с добавками различных фотосенсибилизаторов (как неорганических, так и органических) для получения рельефных изображений и, в частности, для изготовления отражательных дифракционных решеток с заданным профилем штриха. Рассмотрено влияние на процесс твердофазного фототравления наличие в составе фоточувствительных пленок на основе поливинилхлорида различных фотосенсибилизирующих соединений, остаточных количеств растворителей, условий процесса фототравления, в частности, рассмотрена температурная зависимость скорости процесса фототравления при температурах $20 - 60^\circ\text{C}$.

Установлено, что продуктами фототравления меди являются, в основном, хлориды меди (I). Это подтверждают ИК-спектры продуктов фототравления, снятые в смеси растворителей (N,N-диметилацетамид-ацетоуксусный эфир), на которых имеются полосы поглощения практически в той же области (790 - 820 нм), что и на спектрах модельной смеси хлоридов меди (I) в указанных растворителях (800 - 820 нм).

Для объяснения механизма влияния сенсибилизатора на процесс фототравления меди были проведены квантово-механические расчеты энергии диссоциации связей компонентов фоточувствительной композиции методом MNDO для нормального и возбужденного состояния молекул. Поведение молекул в возбужденном состоянии связано с образованием радикалов. Наиболее вероятным является отрыв атомарного водорода с образованием органического радикала, который с радикалом хлора, образующимся при фотодеструкции поливинилхлорида, образует хлористый водород, взаимодействующий с поверхностью меди в качестве травителя.

При рассмотрении макрокинетических закономерностей взаимодействия меди с хлористым водородом с учетом образования твердых продуктов реакции (CuCl)

наблюдаемую скорость реакции на поверхности раздела твердых фаз можно представить в виде: $dn/dt=W_{уд} S_i$, где $W_{уд}$ - удельная скорость реакции, S_i - поверхность раздела твердых фаз, обусловленная параметрами дифракционной решетки. На основании экспериментальных данных, полученных при количественном анализе продуктов фототравления, установлено, что скорость их образования подчиняется, в основном, экспоненциальной зависимости от времени.

РАЗДЕЛЕНИЕ ВОДНО-МАСЛЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ МЕТОДОМ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ

Андрюхова М.В. – к.т.н., доцент каф. ОХ

Аржанова И.Н. – доцент каф. ОХ

Напилкова О.А. – к.х.н., доцент каф. ОХ

Во многих отраслях машиностроения при обработке металлических изделий широко используются смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ), в связи с чем в больших количествах образуются водно-масляные эмульсии. Для их разделения могут быть использованы различные физические, физико-химические и химические методы разделения. В качестве эффективного метода разделения широко используются мембранные методы, в т.ч. ультрафильтрация. На одном из предприятий фирмы Daimler Chrysler в течении 15 лет весьма успешно использовалась композитная органическая мембрана из поливинилиденфторида (ПВФ). В связи с переходом на новые типы СОЖ, селективность данной мембраны значительно ухудшилась. Чтобы продлить срок ее службы и избежать огромных затрат в связи с заменой на керамические, было целесообразно рассмотреть возможности улучшения разделяющей способности используемой мембраны.

В работе исследованы несколько видов отработанных водно-масляных эмульсий, которые показывают наибольшее ухудшение ультрафильтрационного разделения. Для решения данной задачи рассмотрено влияние рабочих условий процесса ультрафильтрации, а именно: разность давления и температура разделяемой эмульсии. Показано, что разделительные характеристики мембраны улучшаются с увеличением рабочего давления до 1 бар и при повышении температуры разделяемой смеси до 50⁰ С. Рассмотрены зависимости селективности и проницаемости мембраны от состава разделяемой эмульсии. Определена максимальная концентрация масла, которая не должна превышать 7 масс. %. Общеизвестно, что на качество мембранного разделения может оказывать положительное влияние использование поверхностно-активных веществ (ПАВ) при добавлении их в разделяемые эмульсии. Установлено, что в качестве таких эффективных добавок можно использовать катионактивные ПАВ, которые значительно увеличивают селективность и проницаемость мембраны.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность улучшения разделения водно-масляных эмульсий на мембране ПВФ, что позволяет увеличить срок службы данной мембраны и существенно повысить экономичность процесса.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ НА СОСТАВ АНОДНЫХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ

Мартыненко И.С. – студент гр. ТНВ-31

Вихарев А.А., Вихарев А.В. – научные руководители

Пленки на поверхностях различных металлов и как самостоятельные – индивидуальные системы, имеют важнейшее значение в современной технике. Потребителями таких материалов являются электротехника и микроэлектроника, машиностроение и строительная индустрия, авиа и космическая отрасли, медицина. Поэтому, исследования направленные на совершенствование известных и поиск новых методов модификации состава и свойств оксидных пленок весьма актуальны.

Одним из эффективных методов формирования на поверхности металлов покрытий с необходимым набором функциональных свойств, является метод анодирования. Достаточно длительный срок анодирование использовалось в неизменном виде и удовлетворяло запросы потребителей продукции. В последние годы в промышленно развитых странах вновь проявился интерес, и резко возросло число работ по исследованию возможностей применения анодирования для получения модифицированных пленок со свойствами, удовлетворяющими новые запросы потребителей. Преимущества этого метода заключены в том, что, во-первых, защитная пленка вырастает непосредственно из «тела» металла, а не наносится извне, поэтому практически отпадают вопросы адгезии. Во-вторых, имеются рычаги влияния на качество растущей пленки, путем изменения природы электролита анодирования и его количественного состава, варьирования условий процесса. В третьих, возможность управления путем изменения электрических параметров происходящего процесса. Для того чтобы в полной мере реализовать достоинства метода анодирования необходимо углубленное и всестороннее изучение механизма и условий формирования покрытий определенного состава и свойств. Многие детали, влияющие на качество и свойства формирующихся покрытий, все еще не ясны. Исследования в этой области могут открыть новые возможности по формированию покрытий с заданным набором функциональных свойств.

В данной работе предпринята попытка выяснить влияние концентрации электролита, и величины плотности тока на состав получаемых анодных оксидных пленок. С этой целью методом сквозного анодирования получали образцы анодных пленок в наиболее широко используемом в промышленности сернокислотном электролите, при температуре 20⁰С. Концентрацию кислоты увеличивали с 0,5 до 20% по массе. Весовым методом определяли содержание воды и структурных анионов в нативных и наполненных при 95⁰С в течение 30 минут образцах и в образцах наполненных при комнатной температуре в течение 3-х суток. После анализа полученных результатов было решено влияние величины плотности тока изучать на образцах, сформированных в 15% серной кислоте. Не касаясь тонких деталей исследования можно заключить, что концентрация электролита на состав анодных оксидных пленок в наибольшей степени влияет в области малых концентраций, где-то до 5%, а далее с повышением концентрации состав пленок, в пределах ошибки измерения, не меняется. Что касается величины плотности тока, то наблюдается прямая зависимость повышения количества структурных анионов в образцах при повышении плотности тока от 0,5 до 5 А/дм².

Подобраны оптимальные условия формирования анодных пленок алюминия

ИССЛЕДОВАНИЕ НОВОГО ОКИСЛИТЕЛЬНОГО МЕТОДА ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ОТХОДОВ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

О.В. Грищенко, ассистент каф ТООС ТПУ

Научный руководитель В.Т.Новиков, доцент, к.х.н.

Вторичное использование отходов промышленности является экономически наиболее предпочтительным вариантом их утилизации, что практически невозможно в фармацевтической промышленности. Производство, транспортировка, использование лекарственных препаратов и биологически активных веществ сопряжено с проблемой образования значительного количества токсичных отходов (бракованные и конфискованные партии лекарств, запрещенные к применению или с истекшим сроком годности препараты, сточные воды фармацевтических предприятий). В их состав входят вещества, способные даже при низких концентрациях (мкг/л) оказывать негативное воздействие на объекты окружающей среды (ОС) и здоровье человека, в силу своей высокой биологической активности, липофильности и низкой способностью к биодеструкции [1]. Наиболее часто в ОС отмечается присутствие противовоспалительных и обезболивающих препаратов –

антибиотиков, являющихся биоцидами; лекарств, снижающих содержание холестерина, а также половых гормонов. Чтобы исключить негативные последствия их воздействия необходимо обезвреживать подобные отходы.

Одним из эффективных методов является не прямое электрохимическое окисление, ранее успешно применявшееся для обезвреживания пестицидов, фенолов и красителей [2]. Окисление проводится при мягких условиях в среде активированных растворов серной кислоты при пропускании постоянного электрического тока. При этом выделяются следующие окислители: кислород, озон, перекись водорода, надсерная и мононадсерная кислоты, выход которых можно регулировать путем варьирования следующими технологическими параметрами: концентрация электролита, температура электролиза, плотность тока [3]. Для интенсификации процесса окислительной деструкции может использоваться дополнительное введение в окислительную систему кислорода, озона, пероксида водорода, перманганатов, бихроматов, персульфатов, а также ионов металлов с переходной валентностью; УФ-облучение позволяет повысить скорость окисления органических веществ.

Целью данной работы являлось исследование возможности процесса деструктивного разложения фармацевтических препаратов методом непрямого электрохимического окисления; и определение промежуточных продуктов, образующихся в ходе процесса. В качестве объектов исследования были выбраны салициловая, 3,5-дибромсалициловая и 5-нитросалициловая кислоты.

Препараты на их основе производятся в значительных масштабах (например, только в США объемы производства аспирина составляют более 15 тысяч тонн в год) при производстве лекарственных средств (жаропонижающих, противовоспалительных, обезболивающих, антигельминтных и др.). В настоящее время патентуются водноспиртовые растворы, лосьоны, кремы, гели, эмульсии и другие наружные препараты, используемые в качестве лекарств и косметических препаратов для предотвращения или разглаживания морщин, лечения атрофии кожи и других заболеваний (акне, себорея, псориаз, гиперпигментация, а также для обновления кожи лица) [4]. Салициловый спирт лечит кожные воспалительные процессы и прекрасно расщепляет сальный секрет кожи, способствуя удалению ее мертвых клеток и стимулируя рост новых, обладает бактерицидными свойствами. Следует отметить, что салициловая кислота и ее производные также входят в состав регуляторов роста растений [5]; и достаточно успешно используются в качестве реагентов в физико-химических методах анализа.

Проведенные ранее исследования показали, что при соблюдении следующих условий процесса: плотности тока – $0,58 \text{ A/cm}^2$, температуре – 50°C , концентрации серной кислоты – 40% (масс.), наблюдается максимальный суммарный выход комплекса окислителей [6] непосредственно участвующего в разложении органических фрагментов. Основным аппаратом установки деструктивного обезвреживания отходов, состоящей из источника постоянного тока, вольтметра, амперметра и реостата для регулирования приложенного напряжения, является бездиафрагменный электролизер со свинцовыми электродами, снабженный рубашкой. Отсутствие диафрагмы позволяет осуществлять одновременно в одном реакционном объеме синтез окислителей и деструкцию органических веществ, как химическую, так и электрохимическую, что увеличивает эффективность окисления.

За ходом процесса следили, проводя спектрофотометрические измерения (в УФ и видимой области). Разложение органического углерода отслеживали посредством определения бихроматной окисляемости; промежуточные продукты определяли методом тонкослойной хроматографии (ТСХ).

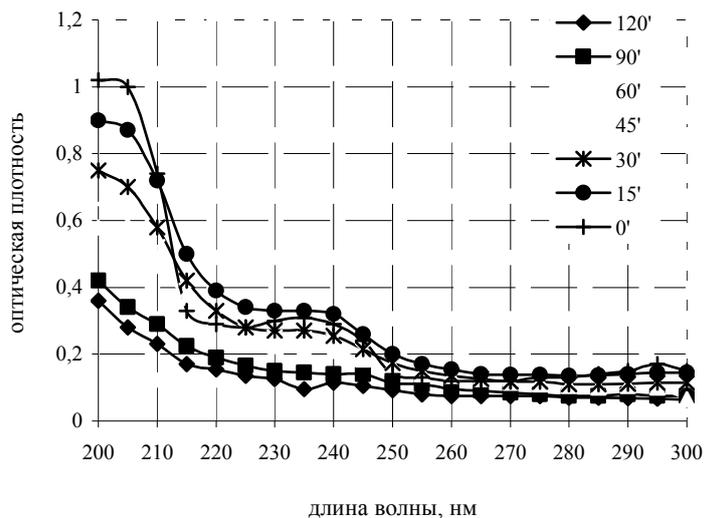


Рисунок 1 - Зависимость оптической плотности салicyловой кислоты от длины волны в УФ – области

Данные, полученные в результате спектрофотометрического анализа проб в УФ-области (рис.1), показали, что в ходе процесса наблюдается деструкция ароматических углеводородов, которая протекает с разрывом сопряженных систем. Специфический характер ароматической сопряженной системы вызывает появление полос поглощения в области высокой интенсивности $\lambda=210$ нм. Колебания при данной длине волны соответствуют $\pi-\pi^*$ -переходу в бензольном кольце. В результате протекания химических реакций окисления салicyловой кислоты и ее производных интенсивность поглощения при 210 нм со временем уменьшается. Это позволяет утверждать о том, что происходит деструкция структуры ароматического кольца. В результате образуются промежуточные, более простые и легко окисляемые органические соединения, которые в дальнейшем подвергаются глубокому окислению с образованием CO_2 и H_2O . Окисление 3,5-дибромсалicyловой и 5-нитросалicyловой кислоты протекает по аналогичному механизму.

Результаты, полученные в видимой области $\lambda_{\text{max}} = 350, 420\text{ нм}$ (рис.2) показали, что в первые 15-30 минут наблюдается некоторое увеличение оптической плотности раствора, что можно объяснить растворением органических веществ и их переходом в объем электролита. Далее значения оптической плотности равномерно уменьшаются и максимумы поглощения сглаживаются, что свидетельствует о разложении соединений, придающих в сернокислой среде окраску раствору. Таким образом, по истечении порядка 120–150 минут процесса отмечается полное обесцвечивание раствора.

Данные по определению бихроматной окисляемости свидетельствуют об уменьшении содержания органического углерода по истечении 60 минут процесса в среднем на 80-90%. С помощью регрессионного анализа данных (пакет анализа Microsoft Office Excel 2003) был определен порядок реакций окисления органических веществ — первый и их константы скорости.

Что касается анализа, промежуточных продуктов, то методом ТСХ было доказано, что одной из вероятных реакций – сульфирования салicyловой кислоты не происходит, даже по истечении 150 мин процесса при 50°C (для анализа использовали пластины "Силуфол – УФ", в качестве подвижной фазы была выбрана смесь этилацетат–ацетон (10:1); проявление компонентов осуществляли опрыскиванием пластин 5% раствором хлорного железа); причем непосредственно сама салicyловая кислота перестает обнаруживаться уже по истечении 10 – 20 минут процесса. Также среди продуктов неполного окисления были обнаружены винная, щавелевая, адипиновая и уксусная кислоты. Их проявление осуществляли аналогично

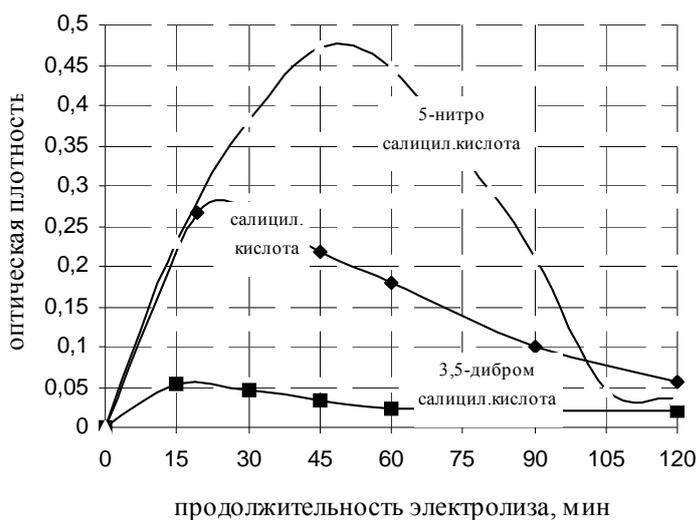


Рисунок 2 - Зависимость оптической плотности окисляемых веществ от времени электролиза при $\lambda = 420$ нм.

образованием диоксида углерода и воды.

Литература

1. Latch Douglas E., Stender Brian L. // Environ. Sci. and Technol. 2003. Т.37. № 15. С. 3342-3350
2. Ивасенко В.Л., Новиков В.Т., Волгина Т.Н. // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2002. Т.45. Вып.3. С.59 – 63
3. Позин М.Е. Перекись водорода и перекисные соединения. - Л.: Ленгосхимиздат, 1951. 475с.
4. Griat Jacqueline, Picard Elisabeth // Заявка 2714831. Франция, МПК 6 А 61 К 35/78, 9/107. L'Oreal. N 9400175
5. Rheinheimer Joachim, Vogelbacher Uwe Josef, Walter Helmut // Заявка 19536811. Германия, МПК 6 С 07 F 7/22, А 01 N 55/04. BASF AG. N 19536811.8
6. Волгина Т.Н., Новиков В.Т., Грищенко О.В. // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2005. Т.48. Вып.2. С.58-60.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ В УРАВНЕНИИ МАРКА-ХУВИНКА ДЛЯ НЕФТЕПОЛИМЕРНОЙ СМОЛЫ НА ОСНОВЕ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНОВОЙ ФРАКЦИИ

С. А. Найдукова, Л. И. Бондалетова

Томский политехнический университет

Нефтеполимерными смолами (НПС) называют особый класс синтетических низкомолекулярных смол, получаемых из нефтяного сырья. На данный момент нефтеполимерные смолы находят применение в самых разных отраслях промышленности. Особый практический интерес представляет применение нефтеполимерных смол для сокращения расхода дорогих и дефицитных продуктов природного происхождения [1].

Одной из важных характеристик НПС является молекулярная масса. Молекулярная масса может быть определена различными способами, один из которых вискозиметрия, но использование данного метода для определения молекулярных масс НПС затруднено из-за отсутствия констант K и α в уравнении Марка - Хувинка. В связи с выше сказанным целью данной работы являлось определение констант уравнения Марка – Хувинка для облегчения определения молекулярных масс НПС. Объектом исследования в данной работе была выбрана НПС на основе дициклопентадиеновой фракции. Для достижения поставленной цели необходимо было провести фракционирование полученной НПС и определить

определению салициловой кислоты, с предварительной обработкой пластин 20% раствора едкого натра.

Таким образом, в процессе непрямого электрохимического окисления салициловой кислоты и ее производных, происходит деструкция структуры ароматического кольца, в результате чего образуются промежуточные, более простые и легко окисляемые органические соединения (альдегиды, карбоновые кислоты), которые в дальнейшем подвергаются глубокому окислению с

молекулярную массу каждой из выделенных фракций известным методом, например, криоскопическим.

Синтез НПС был осуществлен каталитической полимеризацией с использованием катализатора Циглера – Натта на основе $TiCl_4 - Al(C_2H_5)_2Cl$.

Фракционирование смолы осуществлялось методом экстракции в приборе – аналоге сосуда Сокслета. Экстракция производилась в ацетон, петролейный эфир и толуол в течение 30 мин. в каждый растворитель. Указанная продолжительность позволяет экстрагировать лишь незначительное количество фракции смолы, т.е. недостатком данного метода является длительность процесса и сложность установки. Высокая продолжительность метода заставила обратиться к методу дробного растворения теми же растворителями. Данный метод позволил разделить НПС на 3 фракции с содержанием (в %): ацетоновая – 10,4; эфирная – 41,1; толуольная – 40,7; нерастворимый остаток составил 1,8; а потери составили 6,0.

Для определения характеристической вязкости и молекулярной массы полученных образцов необходимо было осуществить подбор растворителей для полученных фракций НПС. Необходимость проведения такого исследования возникла из-за неудобств в использовании многих растворителей при определении молекулярной массы криоскопическим методом (например, ацетон) и отсутствия для некоторых растворителей криоскопической константы (например, петролейный эфир). Исследование растворимости фракций позволило выбрать для ацетоновой и эфирной фракции в качестве растворителя диоксан, а для толуольной – бензол [2].

Характеристическая вязкость образцов была определена на вискозиметре Убеллоде в растворителе бензол : диоксан в соотношении 1 : 1 (% объемн.) при температуре 23 °С.

В результате проведенной работы графическим методом были определены численные значения констант (K и α) в уравнении Марка-Хувинка: $K = 3 \cdot 10^{-5}$, $\alpha = 0.7$.

Результатом проведенной работы явилась возможность определения молекулярной массы НПС, полученной на основе дициклопентадиеновой фракции жидких продуктов пиролиза, вискозиметрическим методом, что значительно проще по сравнению с криоскопическим методом определения молекулярной массы олигомерных продуктов.

Литература

1. Думский Ю.В. Нефтеполимерные смолы. М.: Химия, 1988. 168 с.
2. Кузнецов Е.В. и др. Практикум по физике и химии полимеров. М.: Химия, 1977. 256 с.