

УДК 535.34

ИЗУЧЕНИЕ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ ПОЛИЭФИРИМИДОВ ПО ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРАМ

*Д.З. Галимуллин, Д.И. Камалова, И.М. Колядко,
 А.Б. Ремизов, М.Х. Салахов*

Аннотация

Методом конформационных зондов по ИК-Фурье спектрам изучено внутреннее вращение фрагментов макромолекул ряда полиэфиримидов. Оценка подвижности групп CH_3 и CF_3 этих полимеров проведена на основе исследования контуров полос поглощения. Установлен характер локальной подвижности различных фрагментов полиэфиримидов.

В последнее время полиэфиримиды интенсивно изучаются для использования их в качестве мембранных материалов. Эти полимеры имеют высокую термическую стабильность в сочетании с хорошей химической стабильностью. Структурные формулы трех вновь синтезированных представителей этого класса полимеров (PI-1, PI-3 и PI-5) представлены на рис. 1.

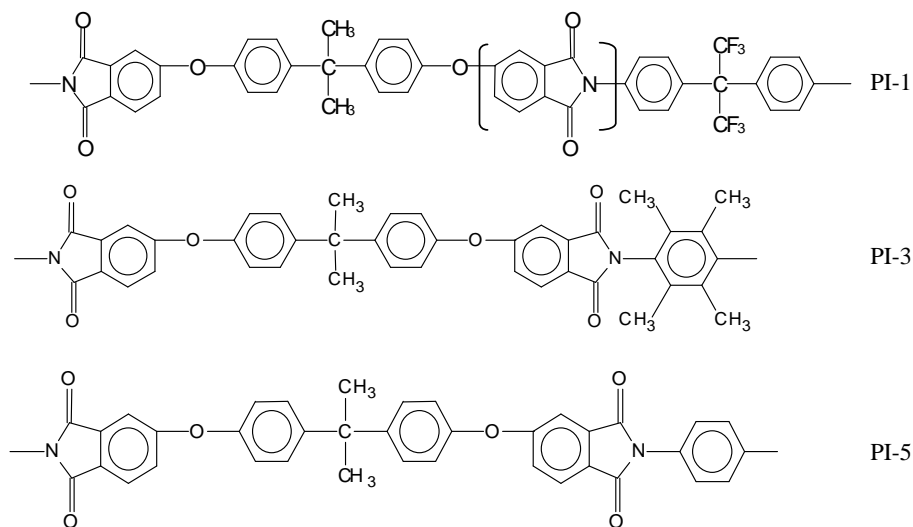


Рис. 1. Повторяющееся (мономерное) звено полиэфиримидов. Скобками выделен фталимидный (ФИ) фрагмент

В данной работе для изучения локальной подвижности макромолекул полиэфиримидов и свободного объема в них использован метод конформационных зондов [1]. Были определены температуры замораживания конформационных переходов молекул зондов в этих полиэфиримидах и проведена оценка эффективных элементов свободного объема в них, характеризующая диффузию разделяемых газов и транспортные свойства полимеров.

Табл. 1

Температуры замораживания T_f (К) конформационных переходов зондов в полиэфиримидах

Зонд	Наименьший враща- ющийся фрагмент	$V_p^\neq, \text{Å}^3$	$V_p, \text{Å}^3$	$T_f, \text{К}$		
				PI-1	PI-3	PI-5
1,2-дихлорэтан	CH_2Cl	24	97	140 ± 10	215 ± 20	160 ± 10
1,1,2,2-тетрабромэтан	CHBr_2	57	197	195 ± 10	215 ± 15	185 ± 15
1,2-дифенилэтан	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	86	242	260 ± 20	210 ± 20	220 ± 15

В качестве зондов использовались 1,2-дихлорэтан (ДХЭ), 1,1,2,2-тетрабромэтан (ТБЭ) и 1,2-дифенилэтан (ДФЭ). Каждый зонд характеризуется ван-дер-ваальсовым объемом молекулы V_p и активационным объемом V_p^\neq , который представляет собой минимальный объем, необходимый для внутреннего вращения в молекуле зонда и перехода из одной конформации в другую. Величины V_p и V_p^\neq определялись по аддитивной схеме как ван-дер-ваальсовы объемы зонда и его вращающегося фрагмента (табл. 1).

Исследованные полиэфиримиды PI-1, PI-3 и PI-5 были синтезированы по методике, описанной в [2]. Их температуры стеклования равны 478, 548 и 493 К соответственно [2]. Доля свободного объема, оцененная по корреляции между долей свободного объема и температурой стеклования для ряда изученных в [3] полиэфиримидов, составляет 0.10, 0.15 и 0.11 соответственно. Полимерные пленки, имеющие толщину 0.03–0.1 мм, готовили удалением хлороформа из раствора полимера. Растворы наносили на пластинку КВг и выдерживали при комнатной температуре в течение 10–15 суток для удаления растворителя. Отсутствие растворителя в образцах фиксировали по ИК-спектрам. Зонды ДХЭ и ТБЭ вводили в полимеры из газовой фазы. Время насыщения составляло от 0.5 до 21 часа. Для ввода ДФЭ в полимерную матрицу готовили растворы полимера и ДФЭ в толуоле. Растворы наносили на пластинку КВг и выдерживали при комнатной температуре в течение несколько суток для выпаривания растворителя. Концентрации зондов не превышали 2%.

ИК-спектры регистрировали на Фурье-спектрометре Vector 22 фирмы Bruker. Число сканов – 64, расстояние между точками измерения – 1 см^{-1} . Низкотемпературные измерения проводили с помощью однолучевого криостата, охлаждаемого жидким азотом. Температуру измеряли платиновым сопротивлением с точностью $\pm 1 \text{ К}$. Исследуемый температурный диапазон – 300–80 К.

Температуры T_f и соответствующие величины V_p и V_p^\neq приведены в табл. 1. Для PI-1 и PI-5 наблюдаются прямолинейные корреляционные зависимости температур замораживания конформационных переходов T_f от объемов активации зондов. Для полиэфиримида PI-3 подобная зависимость не обнаружена: температуры замораживания конформационной подвижности разных зондов в этом полимере оказались близкими между собой (табл. 1 и рис. 2).

При температурах $T < T_g$ свободный объем является суммой доли свободного объема f_T , связанной с тепловой подвижностью фрагментов полимерных цепей, и доли свободного объема f_V , связанной с неравновесной структурой стеклообразной полимерной матрицы. Доля свободного объема f_T формируется из подвижных дырок, а доля свободного объема f_V – из неподвижных. Размер неподвижной дырки периодически меняется (пульсирует), так как он складывается из неизменной

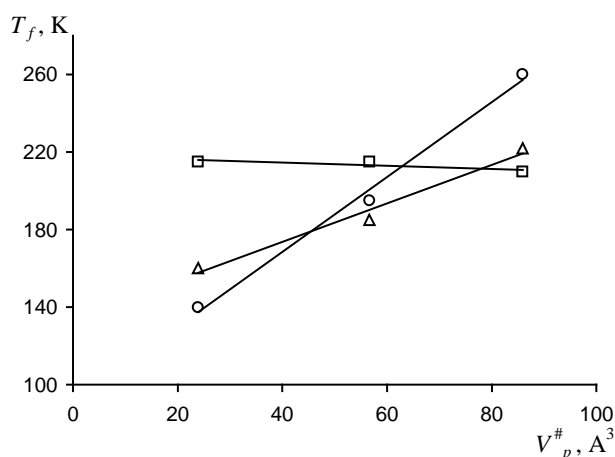


Рис. 2. Зависимости $T_f = f(V_p^{\#})$ для полиэфиримидов PI-1 (○), PI-3 (□) и PI-5 (Δ)

части, обусловленной неравновесностью структуры, и переменной части. Формирование и перемещение подвижных дырок связано с внутренним вращением различных фрагментов полимерных цепей. Размеры подвижных дырок определяются размерами вращающихся фрагментов полимерных цепей [3].

В изучаемых полиэфиримидах возможны следующие локальные движения фрагментов макромолекул: вращение бензольных колец вокруг оси, проходящей через $\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ в PI-1, PI-3 и PI-5, вращение бензольных колец вокруг оси, проходящей через $\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}$ в PI-5, вращение бензольных колец вокруг оси, проходящей через $\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CF}_3)_2$ в PI-1. Кроме того, возможны повороты или флипы фталимидных фрагментов в PI-1 и PI-5 вокруг осей, проходящих через $\text{O}-\text{FI}-\text{C}_6\text{H}_4$. В макромолекуле PI-3 имеются стерически напряженные группы $\text{FI}-\text{C}_6(\text{CH}_3)_4-\text{FI}$, в которых повороты FI и $\text{C}_6(\text{CH}_3)_4$ затруднены. Во всех изученных полиэфиримидах возможно внутреннее вращение метильных групп, присоединенных к основной цепи, а в PI-1, кроме того, – вращение групп CF_3 , присоединенных к основной цепи. В PI-3 возможно вращение метильных групп в $\text{C}_6(\text{CH}_3)_4$.

Сравнение полученных результатов для трех полиэфиримидов позволило сделать предположение о типах молекулярной подвижности в этих полимерах, связанное с поворотами (флипами) бензольных колец вокруг различных осей в цепи макромолекул. Кроме того, конформационная подвижность зондов может быть связана с поворотами (флипами) FI фрагментов относительно различных осей.

Конформационная подвижность ДФЭ, имеющего наибольший объем $V_p^{\#}$, замораживается при наибольшей для всех зондов температуре T_f . Это можно связать с замораживанием поворотов (флипов) FI фрагментов макромолекул. Близость величин T_f для ТБЭ в PI-1, PI-3 и PI-5 позволяет полагать, что в интервале температур 180–210 К прекращаются повороты бензольных колец вокруг $\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2$. Замораживание подвижности ДХЭ в PI-1 и PI-5 обусловлено прекращением поворотов бензольного кольца вокруг осей $\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CF}_3)_2$ и $\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}$. Такие движения отсутствуют в PI-3, и для него подвижность ДХЭ замораживается при 215 К.

Следует отметить, что жесткость полимерных цепей PI-1, PI-3 и PI-5 существенно отличается. У полиэфиримида PI-3 имеется стерически нагруженный фрагмент – $\text{FI}-\text{C}_6(\text{CH}_3)_4-\text{FI}$ (рис. 1), и поэтому полимерные цепи PI-3 более жесткие

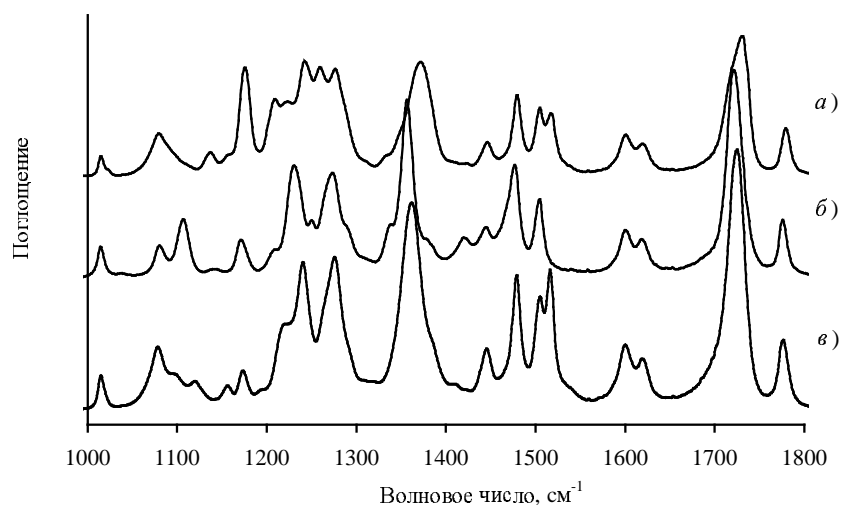


Рис. 3. ИК-спектры PI-1 (а), PI-3 (б) и PI-5 (в) при комнатной температуре

по сравнению с PI-1 и PI-5. Этим обстоятельством объясняется более высокая температура стеклования и большая доля свободного объема PI-3 по сравнению с PI-1 и PI-5.

В настоящей работе в дополнение к методу конформационных зондов приводятся результаты анализа ИК-Фурье-спектров полиэфиримидов PI-1, PI-3 и PI-5 для выявления их конформационных особенностей, связанных с локальной подвижностью групп CF_3 и CH_3 макромолекул, которая способствует образованию подвижных элементов свободного объема в полимере и диффузии разделяемых газов.

На рис. 3 представлены ИК-спектры полиэфиримидов PI-1, PI-3 и PI-5 в области $1100\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре. Как видно из рисунка, спектры имеют сложные контуры полос поглощения, что типично для полимеров. Методами производной спектрометрии [4] и вейвлет-производной спектрометрии [5] показано, что исследуемый сложный контур полимера PI-1 состоит из семи компонентов (рис. 4). Для определения формы контуров составляющих использовалось распределение Цаллиса, описываемое уравнением [6]:

$$y = A \left[1 + \frac{q-1}{3-q} \frac{(x-x_0)^2}{\sigma^2} \right]^{1/(1-q)},$$

где A – интенсивность в максимуме поглощения полосы, q – параметр Цаллиса, x_0 – положение максимума полосы, σ – полуширина контура. Известно, что при $q \rightarrow 1$ имеем контур Гаусса, а при $q = 2$ – контур Лоренца.

В качестве методов «подгонки» вычисленных контуров к наблюдаемым использовали метод наименьших квадратов (МНК) и нейросеть, работающую по алгоритму обратного распространения ошибки [7]. При варьировании начальных параметров оба метода показали неоднозначность результатов разложения сложного контура, поэтому сначала исследовалась форма близкорасположенной одиночной полосы 1176 см^{-1} . В температурном интервале $240\text{--}100\text{ К}$ контур полосы аппроксимируется распределением Цаллиса, величина q в котором варьируется в пределах $1.0031 \div 0.9451$, т. е. контур полосы достаточно точно описывается распределением Гаусса. Положение максимума практически не меняется ($1180.13 \div 1178.85\text{ см}^{-1}$).

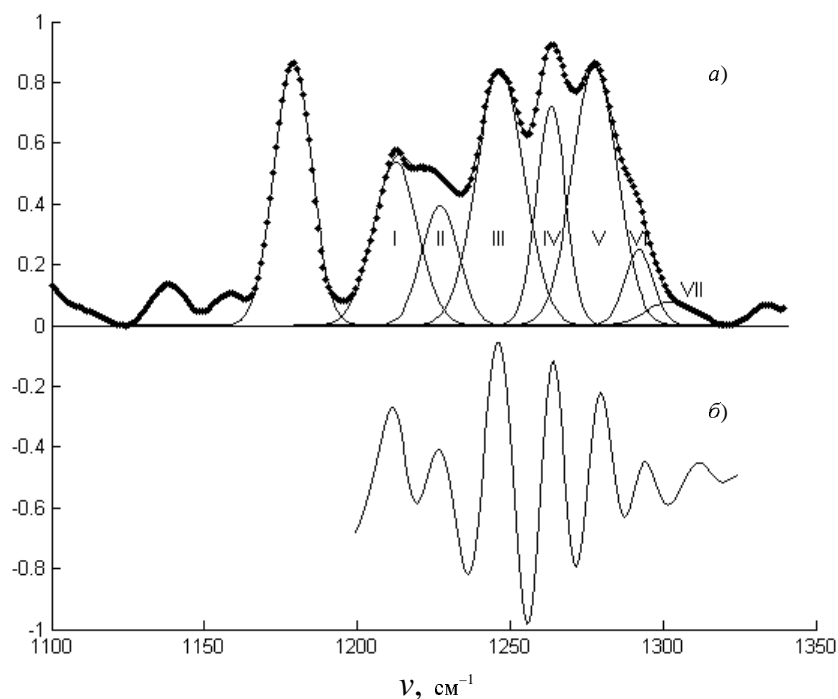


Рис. 4. Спектр PI-1: *a* – исходный контур и его аппроксимация МНК (I–VII – номера составляющих контуров), *б* – вторая производная, полученная методом вейвлет-анализа

Полуширина полосы изменяется от 6.06 (240 К) до 6.18 см^{-1} (100 К), а интегральная интенсивность не изменяется. Исходя из этого, мы приняли форму контуров составляющих в области 1200 – 1350 см^{-1} гауссовой и осуществили аппроксимацию сложного профиля полос поглощения по МНК. На рис. 4, *a* представлен результат аппроксимации исходного контура и показаны полосы, образующие наблюдаемый контур поглощения. На рис. 4, *б* приведена вторая производная функции, описывающей наблюдаемый контур. Вид второй производной хорошо согласуется с числом аналитических контуров.

В спектре PI-1 в рассматриваемом спектральном интервале 1200 – 1300 см^{-1} наблюдаются полосы поглощения, относящиеся преимущественно к валентным колебаниям CF_3 -групп и к валентным колебаниям C-O-C -групп [8]. Как показал приведенный выше анализ сложного контура, в области 1200 – 1300 см^{-1} лежат интенсивные полосы поглощения 1209 , 1220 , 1243 , 1259 , 1276 см^{-1} , а в спектре PI-3 (рис. 3) в этой области имеются заметные полосы 1208 , 1231 , 1250 , 1274 см^{-1} . Сравнение структурных формул этих полиэфиримидов и их спектров дает основание считать, что полоса 1276 см^{-1} не относится к колебаниям CF_3 -групп, которых нет в PI-3. Спектр PI-5 подтверждает этот вывод, поскольку в этой области имеются только полосы поглощения 1220 , 1243 и 1276 см^{-1} . Можно предположить, что к колебаниям CF_3 -групп преимущественно относится полоса 1259 см^{-1} , которой нет в спектрах PI-3 и PI-5.

Изменение температуры вызывает перераспределение интенсивностей полос PI-1 в изучаемой спектральной области. В табл. 2 приведены интегральные интенсивности каждой составляющей в зависимости от температуры. Полосы поглощения III и V слабо и одинаковым образом изменяются с температурой, а интенсивность

Табл. 2

Интегральные интенсивности (в отн. ед.) составляющих контура в спектральном интервале 1200–1300 см^{-1} при разных температурах (I–VII – номера составляющих из рис. 4)

T, К	I	II	III	IV	V	VI	VII
240	4.8924	5.4555	8.8274	6.9338	8.2239	2.0964	1.1484
229	4.9321	5.3213	8.9294	6.7450	8.4805	1.8913	1.2245
217	5.0556	5.1042	8.9468	6.6738	8.3120	2.0844	1.0932
206	5.0256	4.8400	8.8513	6.4109	8.3308	1.9897	1.0194
195	5.0301	4.5263	8.7383	6.0699	8.1699	1.8919	1.0241
184	5.0804	4.4661	8.7535	6.0131	8.1380	2.0194	0.9204
173	5.1824	4.2980	8.8691	5.8535	8.2868	1.9175	0.9553
162	5.3044	4.0827	9.0312	5.6634	8.6478	1.7478	0.9809
151	5.4310	3.9031	9.1366	5.5619	8.6127	1.8417	0.9095
140	5.5143	3.8412	9.2514	5.4423	8.7682	1.7772	0.9376
128	5.5656	3.7179	9.3033	5.3036	8.8970	1.7491	0.8988
117	5.6531	3.5761	9.4166	5.1905	8.9665	1.7357	0.8926
106	5.6968	3.5466	9.4328	5.1874	8.9465	1.8109	0.8371
100	5.7658	3.4451	9.5482	5.0622	9.1011	1.7291	0.8790

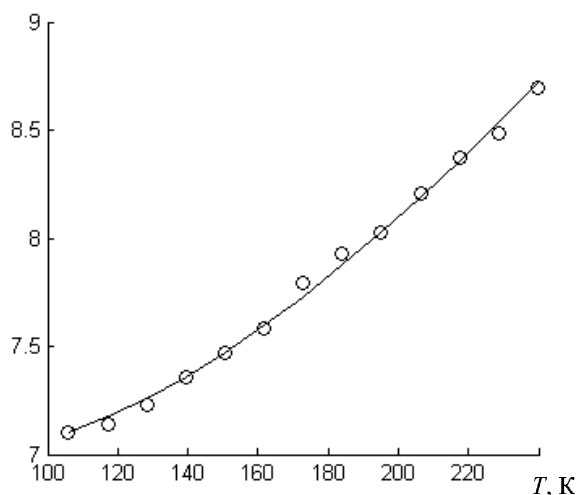


Рис. 5. Изменение полуширины полосы поглощения 1259 см^{-1} (IV) с температурой для PI-1 (сплошная линия соответствует уравнению (1))

полосы IV заметно растет с повышением температуры. Можно полагать, что полосы III и V относятся преимущественно к колебаниям C-O-C-группы, которая имеется в структуре трех полиэфиримидов, а полоса IV принадлежит колебаниям CF_3 -группы. Для выявления характера вращения группы CF_3 вокруг ее локальной оси симметрии была проанализирована температурная зависимость полуширины полосы IV (рис. 6). В этой области температур не обнаружено изменений характера температурной зависимости полуширины, что может свидетельствовать о том, что замораживания локальной подвижности CF_3 -групп в исследуемом температурном диапазоне не происходит. В противном случае изменяется характер температурной зависимости полуширины полосы поглощения [9].

Как отмечалось выше, в температурном интервале 130–280 К методом конформационных зондов нами были обнаружены три значения температуры T_f , отнесен-

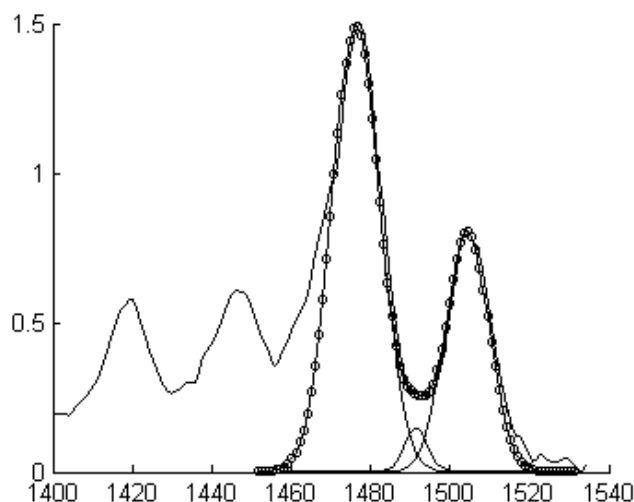


Рис. 6. Спектр PI-3 и его аппроксимация в области $1460\text{--}1520\text{ см}^{-1}$ методом непрерывного вейвлет-анализа

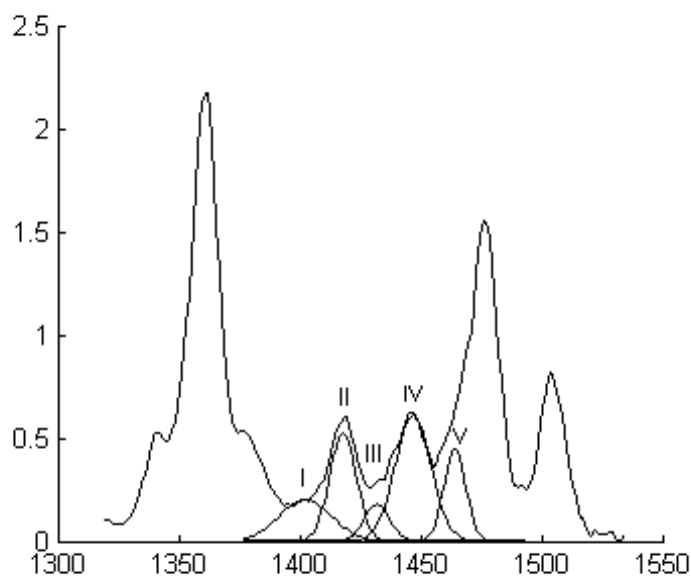


Рис. 7. Спектр PI-3 и его аппроксимация в области $1375\text{--}1470\text{ см}^{-1}$ с помощью MNK

ные к замораживаниям различных типов локальной подвижности. Проведенные исследования полуширин полос поглощения групп CF_3 позволяют заключить, что в этом температурном интервале не происходит замораживания подвижности этих групп. Как показано в [10], группы CF_3 находятся внутри элементов свободного объема и для большинства полимеров введение $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ фрагмента в мономерное звено приводит к увеличению проницаемости, а зачастую и селективности газоразделения. Полагая, что колебание IV асимметрично (локальная симметрия), и

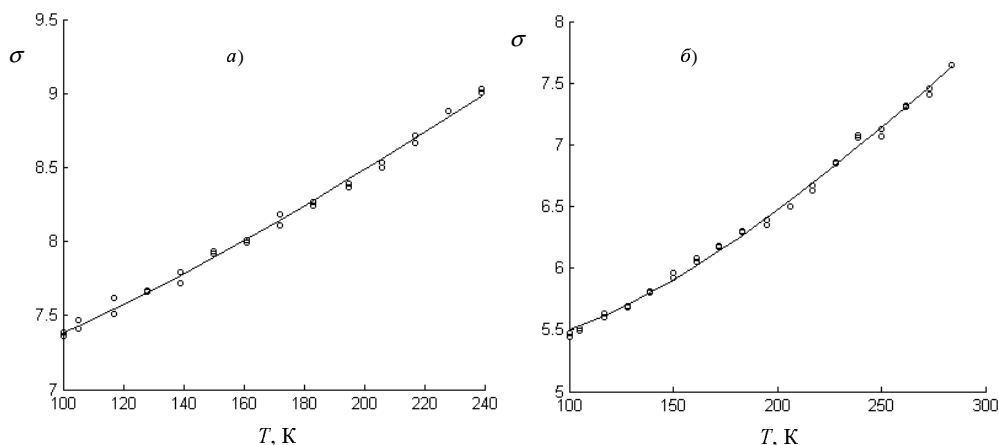


Рис. 8. Температурная зависимость полуширины полос поглощения 1420 (а) и 1445 (б) см^{-1} для PI-3

пользуясь следующим уравнением для полуширины σ [11]:

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{kT}{\pi hc} \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right), \quad (1)$$

оценили энтальпию и энтропию активации вращения CF_3 -группы. Здесь σ_0 – остаточная полуширина, а ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger – энтальпия и энтропия активации вращения группы CF_3 . Мы получили для верхних границ активационных параметров следующие значения: $\Delta H^\ddagger \approx 3\text{--}4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger \approx -50 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

Далее представляло интерес рассмотреть возможность внутреннего вращения метильных групп в $-\text{C}_6(\text{CH}_3)_4$ - и в $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ - полиэфиримида PI-3. Из сравнения спектров PI-1, PI-3 и PI-5 в интервале волновых чисел $1400\text{--}1550 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3) видно, что присутствие во всех спектрах полосы 1445 см^{-1} позволяет отнести ее к деформационным колебаниям алифатических CH_3 -групп, присоединенных к основной цепи. Такие группы имеются во всех изученных полиэфиримидах. Полоса 1420 см^{-1} отсутствует в спектрах PI-1 и PI-5, и поэтому ее можно отнести к деформационным колебаниям CH_3 -групп, присоединенных к бензольному кольцу в PI-3, то есть принадлежащих фрагменту $-\text{C}_6(\text{CH}_3)_4$.

Для анализа температурных изменений интенсивности и полуширины полос поглощения полиэфиримида PI-3 было проведено разделение сложного контура в интервале $1400\text{--}1470 \text{ см}^{-1}$ на составляющие. Исследуемый спектральный диапазон удовлетворительно описывается пятью составляющими, причем форма контуров компонент предварительно определялась по одиночным полосам 1477 и 1505 см^{-1} (рис. 6). Она аппроксимируется распределением Гаусса, и форма других составляющих также принималась гауссовой. В дальнейшем результаты аппроксимации спектральной области $1460\text{--}1520 \text{ см}^{-1}$ с одиночными полосами вычитались из исходного спектра. На рис. 7 приведен фрагмент спектра PI-3 и его аппроксимация. Было исследовано температурное поведение интенсивностей и полуширин полос составляющих 1420 (II) и 1445 (IV) см^{-1} , относящихся к CH_3 -группам, присоединенным как к бензольному кольцу, так и к основной цепи, соответственно. В области температур $100\text{--}270 \text{ К}$ зависимости $\sigma = f(T)$ для полос II и IV удовлетворительно аппроксимируются уравнением Эйринга с параметрами: $\Delta H^\ddagger = 2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -60 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ для полосы 1420 см^{-1}

(II) и с параметрами $\Delta H^\ddagger = 1.2$ кДж·моль⁻¹, $\Delta S^\ddagger = -60$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ для полосы 1445 см⁻¹ (IV) (рис. 8). Интенсивности этих полос от температуры практически не зависят. Полученные результаты позволяют заключить, что характер подвижности групп СН₃, присоединенных к бензольному кольцу и к основной цепи, одинаков. Таким образом, наблюдаемые методом зондов процессы замораживания подвижности фрагментов полимерных цепей PI-1, PI-3 и PI-5 в исследуемой области температур не связаны с характером подвижности СН₃-групп. Проведенные оценки подвижности групп СН₃ и CF₃ могут быть использованы при обсуждении механизма диффузии малых молекул в полиэфиримидах.

Авторы благодарны профессору М. Бруме за предоставление образцов полиэфиримидов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 05-03-33010).

Summary

D.Z. Galimullin, D.I. Kamalova, I.M. Kolyadko, A.B. Remizov, M.Kh. Salakhov. Study of internal rotation of polyetherimides by FTIR absorption spectra.

Internal rotation of fragments of polyetherimides' macromolecules has been studied by the FTIR spectroscopic method of conformational probes. Based on analysis of absorption bands contours, the estimation of local mobility of СН₃ and CF₃ groups in these polymers was carried out. The types of local mobility of different fragments in polyetherimides have been determined.

Литература

1. *Stolov A.A., Kamalova D.I., Remizov A.B.* Conformational mobility of 1,2-di- (p-bromophenyl) ethane dispersed in polymer matrices: correlations with relaxation transition phenomena and free volume distribution in glassy polymers // *Polymer*. – 1998. – V. 39. – P. 5711–5716.
2. *Bruma M., Hamciuc E., Yampolskii Yu.P., Alentiev A.Yu., Ronova I.A., Rojkov E.M.* Polyetherimides for gas separation membranes // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2004. – V. 418. – P. 739–747.
3. *Remizov A.B., Kamalova D.I., Stolov A.A.* Determination of the free volume and mobility of polymer chains in highly-permeable glassy polymers by the conformational probe method // *Russ. J. Phys. Chem.* – 2005. – V. 79, No 1. – P. S76–S80.
4. *Kharintsev S.S., Kamalova D.I., Salakhov M.Kh., Sevastianov A.A.* Resolution enhancement of composite spectra using wavelet-based derivative spectrometry // *Spectrochim. Acta A*. – 2005. – V. 61. – P. 149–156.
5. *Дубровкин И.М., Великов В.Г.* Производная спектрометрия: Теория, техника, применение. – Ростов н/Д: Изд-во Ростов. ун-та, 1988. – 142 с.
6. *Sotolongo-Costa O., Rodriguez A.H., Rodgers G.J.* Tsallis entropy and the transition to scaling in fragmentation // *Entropy*. – 2000. – V. 2, No 4. – P.172–177.
7. *Севастьянов А.А., Харинцев С.С., Салахов М.Х.* Нейросетевая регуляризация решения обратных некорректных задач прикладной спектроскопии // *Исследовано в России*. – 2003. – Т. 189. – С. 2254–2266.
(<http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2003/189.pdf>)
8. *Купцов А.Х., Жижин Г.Н.* Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров. – М.: Физматлит, 2001. – 581 с.

9. *Stolov A.A., Herrebout W.A., Van der Veken B.J., Remizov A.B.* Orientational diffusion of methyl groups in crystalline CH₃F: an infrared study // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – V. 102. – P. 6493–6498.
10. *Руссов Д.А., Кештов М.Л., Алентьев А.Ю., Старанникова Л.Э., Ямпольский Ю.П., Хохлов А.Р.* Синтез и транспортные свойства фенилированных полифениленов // *Структура и динамика молекулярных систем. Ч. 2.* – Казань: Казан. гос. ун-т, 2004. – С. 23–25.
11. *Ремизов А.Б., Столов А.А., Камалова Д.И.* ИК-спектроскопическое исследование ориентационной диффузии и свободного вращения метильных групп в жидкостях и кристаллах CH₃X (X=F, Br, I) // *Изв. РАН. Сер. Физическая.* – 2000. – Т. 64. – С. 2086–2090.

Поступила в редакцию
13.02.06

Галимуллин Дамир Зиннурович – аспирант кафедры оптики и спектроскопии Казанского государственного университета.

E-mail: *galimullin_d.z@mail.ru*

Камалова Дина Илевна – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры оптики и спектроскопии Казанского государственного университета.

E-mail: *Dina.Kamalova@ksu.ru*

Колядко Ирина Михайловна – аспирант кафедры общей химической технологии Казанского государственного технологического университета.

E-mail: *irina-kolyadko@rambler.ru*

Ремизов Александр Борисович – доктор химических наук, профессор кафедры общей химической технологии Казанского государственного технологического университета.

E-mail: *remizov@kstu.ru*

Салахов Мякзюм Халимуллович – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой оптики и спектроскопии, ректор Казанского государственного университета.

E-mail: *msalakh@ksu.ru*