

УДК 66.017:678

В.А. Кузнецова<sup>1</sup>

**ВЛИЯНИЕ ЭЛАСТОМЕРНОГО МОДИФИКАТОРА  
НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА  
ЭПОКСИДНО-КАУЧУКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ  
ДЛЯ ЭРОЗИОННОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ**

DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-56-62

*Изучено влияние эластомерного модификатора бутадиен-акрилонитрильного карбоксилатного каучука с целью определения оптимального его содержания в пленкообразующем для эрозионностойкого покрытия. Показано, что каждый из введенных в эпоксидную композицию компонентов вносит свой вклад в повышение адгезионной прочности, а также эрозионной стойкости покрытия на основе эпоксидно-каучуковой композиции в целом. Исследованы вязкоупругие свойства свободной пленки, полученной на основе отвержденной эпоксидно-каучуковой композиции. Установлено, что в двухфазной полимерной композиции имеются два главных ( $\alpha$  и  $\beta$ ) релаксационных перехода.*

**Ключевые слова:** эпоксидный олигомер, эластомерный модификатор, эрозионная стойкость, адгезия, прочность при разрыве, вязкоупругие свойства.

V.A. Kuznetsova<sup>1</sup>

**INFLUENCE OF THE ELASTOMERIC MODIFIER  
ON MECHANICAL AND VISCOELASTIC PROPERTIES  
OF EPOXY AND RUBBER COMPOSITIONS  
FOR EROSION RESISTANT COATINGS**

*The article describes the study of the influence of the elastomeric modifier of butadiene-acrylonitrile carboxylated rubber for definition of its optimum content in film-forming for erosion resistant coating. It is shown that each of the components introduced into epoxy composition contributes to the increase of adhesive durability and erosion resistance of coatings based on epoxy and rubber composition. Viscoelastic properties of the free film obtained on the basis of cured epoxy and rubber composition have been investigated. It has been determined that in diphasic polymeric composition there are two main ( $\alpha$  and  $\beta$ ) relaxation transitions.*

**Keywords:** epoxy oligomer, the elastomeric modifier, erosion resistance, adhesion strength, tensile strength at break, viscoelastic properties.

---

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

**Введение**

Полимерные лакокрасочные покрытия являются основным средством защиты авиационной техники от коррозии и повреждений [1–5]. Условия ее эксплуатации разнообразны и обусловлены основным назначением авиационных изделий. Помимо этого, различные функциональные узлы летательного аппарата могут подвергаться всевозможным воздействиям эксплуатационных факторов. Соответственно, непрерывное развитие в области авиастроения и разработка новых конструкционных материалов приводят к необходимости усовершенствования и способов их защиты, а именно лакокрасочных материалов и покрытий авиационного назначения, и сосре-

доточены на повышении таких важных показателей, как эрозионная стойкость, адгезионная прочность, механическая прочность и других характеристик, обусловленных назначением и условиями эксплуатации изделий [6–10].

Одним из наиболее сложных вопросов является обеспечение надежной защиты авиационной техники, эксплуатируемой в условиях провоцирующих эрозионное разрушение материалов. Интенсивному воздействию мелкодисперсных частиц, обуславливающему такое разрушение, подвержены лобовые кромки крыла, лопасти воздушных винтов и другие агрегаты воздушных судов.

Успех эффективной защиты поверхности конструкции, подвергающейся в процессе

эксплуатации эрозионному воздействию, зависит от правильного выбора системы лакокрасочных покрытий, подготовки поверхности в соответствии с условиями эксплуатации и другими факторами. В зависимости от условий эксплуатации покрытий и характера эрозионного воздействия на покрытие большое внимание уделяется выбору полимерного пленкообразователя для устойчивого к эрозии покрытия, который обусловлен химической природой как самого пленкообразующего, так и отвердителя [11–16].

Очень часто, для того чтобы повысить эксплуатационные свойства эрозионноустойчивых покрытий, используют высокомолекулярные модификаторы, в частности эластомеры [17, 18]. Для создания эрозионноустойчивых полимерных покрытий повсеместно применяют реакционноспособные композиции, основой которых являются эпоксидные олигомеры, модифицированные полиамидами, жидкими низкомолекулярными каучуками, содержащими в своей структуре функциональные группы, способные обеспечить адгезию к защищаемой поверхности [19, 20]. Особое место среди эластомерных модификаторов занимают карбоксилатные каучуки. Введение эластомерных модификаторов приводит к повышению вязкоупругих свойств и молекулярной подвижности макромолекул полимерной матрицы, что способствует релаксации напряжений в покрытии при эрозионном воздействии мелкодисперсных твердых частиц [21].

В данной статье исследовано влияние количественного содержания модификатора – низкомолекулярного каучука – на функциональные характеристики полимерной композиции, используемой в качестве пленкообразующего в эрозионноустойчивом покрытии: прочность при растяжении ( $\sigma_p$ ), удлинение после разрыва ( $\epsilon_p$ ), адгезионную прочность, вязкоупругие свойства ( $G'$ ,  $\text{tg}\delta$ ).

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 17. «Комплексная антикоррозионная защита, упрочняющие, износостойкие защитные и теплозащитные покрытия» комплексной научной проблемы 17.7. «Лакокрасочные материалы и покрытия на полимерной основе» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [22, 23].

### Материалы и методы

Изучены ненаполненные (лаковые) эпоксидно-каучуковые композиции на основе среднемoleкулярного (~900–1100) эпоксида нового олигомера, содержащего в качестве эластомерного модификатора бутадиен-акрилонитрильный карбоксилатный каучук

с молекулярной массой ~25000. Каучук вводили в эпоксидные композиции в виде раствора в бутилацетате. При совмещении раствора эпоксидного олигомера с раствором бутадиен-акрилонитрильного карбоксилатного каучука в количестве 20–25% (по массе) происходит формирование двухфазной системы, в которой дисперсной фазой является раствор каучука, а непрерывной – раствор эпоксидного олигомера; при пленкообразовании гетерофазная система сохраняется с прежней структурой.

Полученные композиции отверждали аминным отвердителем ( $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисиланом). Расчет необходимого (в эквивалентном соотношении) содержания отвердителя проводили по эпоксидному олигомеру.

В ходе исследований получены системы с различным количеством (от 5 до 25% (по массе)) карбоксилатного бутадиен-акрилонитрильного каучука с содержанием метакриловой кислоты 1,25% (по массе).

Для изучения прочностных, деформационных и динамических характеристик рассматриваемых композиций получены свободные пленки по ГОСТ 14243–78 толщиной 120–150 мкм. Адгезионную прочность и эрозионную стойкость исследовали при испытании окрашенных образцов из сплава Д16-АТ толщиной 2 мм, подвергнутых предварительной обдувке корундом. Лаковые покрытия для получения образцов для испытаний наносили пневмораспылением.

Прочностные свойства и эластичность ( $\sigma_p$  и  $\epsilon_p$ ) определены на разрывной машине в соответствии с ГОСТ 18299–72 при скорости нагружения свободных пленок 5 мм/мин. Адгезионная прочность покрытий при нормальном отрыве определена в соответствии с ГОСТ 32299–2013 (ISO 4624:2002).

На физико-механические свойства полимерных покрытий влияет не только химическое строение полимера, но и протекающие в нем молекулярно-кинетические (релаксационные) процессы [24]. Вязкоупругие характеристики полимерных композиций определяются комплексным модулем сдвига  $G^*=G'+iG''$ , т. е. динамическим модулем сдвига  $G'$  и модулем потерь  $G''$  или тангенсом угла механических потерь  $\text{tg}\delta=G''/G'$  [24].

Для определения динамических (вязкоупругих) характеристик ненаполненных эпоксидно-каучуковых композиций выбран акустический метод свободных крутильных колебаний, реализованный в крутильном маятнике. Исследования проводили на усовершенствованном горизонтальном крутильном маятнике по методике, разработанной Институтом химических наук им. А.Б. Бектурова Национальной академии наук Республики Казахстан,

позволяющей определить параметры комплексного модуля сдвига ( $G^*$ ) для свободных полимерных пленок толщиной 120–150 мкм в диапазоне температур от -130 до +150 °C [25].

Сравнительные испытания эрозионной стойкости покрытий проводили на установке центробежного типа «Тайфун». В качестве изнашивающего агента использован песок (ГОСТ 6139–2003) дисперсностью 0,5–0,8 мм. Испытания проводили при комнатной температуре в соответствии с СТП 1-595-9–84.

### Результаты и обсуждение

Использование эластомеров значительно влияет на адгезию и прочность изучаемых покрытий [26]. Особый интерес представляют эпоксидно-каучуковые композиции, поскольку позволяют получить достаточно эластичные, эрозионностойкие полимерные покрытия с высокой адгезией к поверхности изделий. Исследовано влияние количественного содержания бутадиен-акрилонитрильного карбоксилатного каучука на адгезию, эрозионную стойкость, а также механические свойства свободных пленок исследуемых покрытий. Результаты определения вышеуказанных свойств покрытий приведены в таблице.

На рис. 1, а, б приведены кривые, характеризующие изменение прочностных и деформационных характеристик свободных пленок модифицированных композиций в зависимости от массовой доли каучука и количества отвердителя. Видно, что при повышении массовой доли каучука в полимерной композиции происходит монотонное уменьшение предела прочности при растяжении  $\sigma_p$  и одновременно наблюдается монотонное увели-

чение эластичности, которая характеризуется удлинением после разрыва  $\epsilon_p$ . На прочностные и деформационные характеристики исследуемых композиций существенное влияние оказывает количество отвердителя. При увеличении массовой доли каучука в композициях, отвержденных расчетным (эквивалентным) количеством кремнийорганического амина, предел прочности снижается более интенсивно, чем в композициях, отвержденных количеством отвердителя, превышающим в 1,5 раза расчетное (эквивалентное). При этом снижение предела прочности композиций, содержащих расчетное количество отвердителя, по сравнению с композициями, отвержденными избыточным количеством отвердителя (превышающим в 1,5 раза расчетное значение), происходит более интенсивно, чем повышение эластичности: при содержании каучука 20% (по массе) предел прочности снижается в 2 раза, а эластичность возрастает только на 5%.

На рис. 1, в представлены результаты определения адгезионной прочности  $\sigma_{адг}$  при нормальном отрыве, из которых следует, что на адгезионную прочность покрытий на основе исследуемых композиций заметное влияние оказывают как эластомерный модификатор, так и количество отвердителя. С ростом массовой доли каучука в образцах покрытий, отвержденных расчетным количеством отвердителя (кривая 1), имеет место практически линейный рост адгезионной прочности: с 6,5 до 10,5 МПа.

При увеличении содержания каучука в композициях, отвержденных избыточным количеством отвердителя, превышающим в 1,5 раза расчетное (кривая 2), наблюдается

Свойства покрытий на основе ненаполненных эпоксидно-каучуковых композиций

Расчетное количество отвердителя АГМ-9	Содержание каучука, % (по массе)	Адгезионная прочность при отрыве, МПа	Предел прочности при растяжении, МПа	Удлинение после разрыва, %	Эрозионная стойкость, циклы
Р*	0	6,4	35	3,2	1
	5	7,6	27,2	4,6	1,5
	10	8,3	22,6	6,2	2,0
	15	9,2	17,6	8,5	2,5
	20	10,0	15	12,1	3
	25	10,5	12,5	16,3	2,5
1,5Р	0	8,0	55,0	5,7	2
	5	10,3	46,3	8,1	2,5
	10	12,0	40,5	10,8	3
	15	13,0	37,6	14,6	4,5
	20	13,6	35,0	18	6
	25	13,9	33,2	23,6	5,5

\* Р – расчетное (эквивалентное) количество.

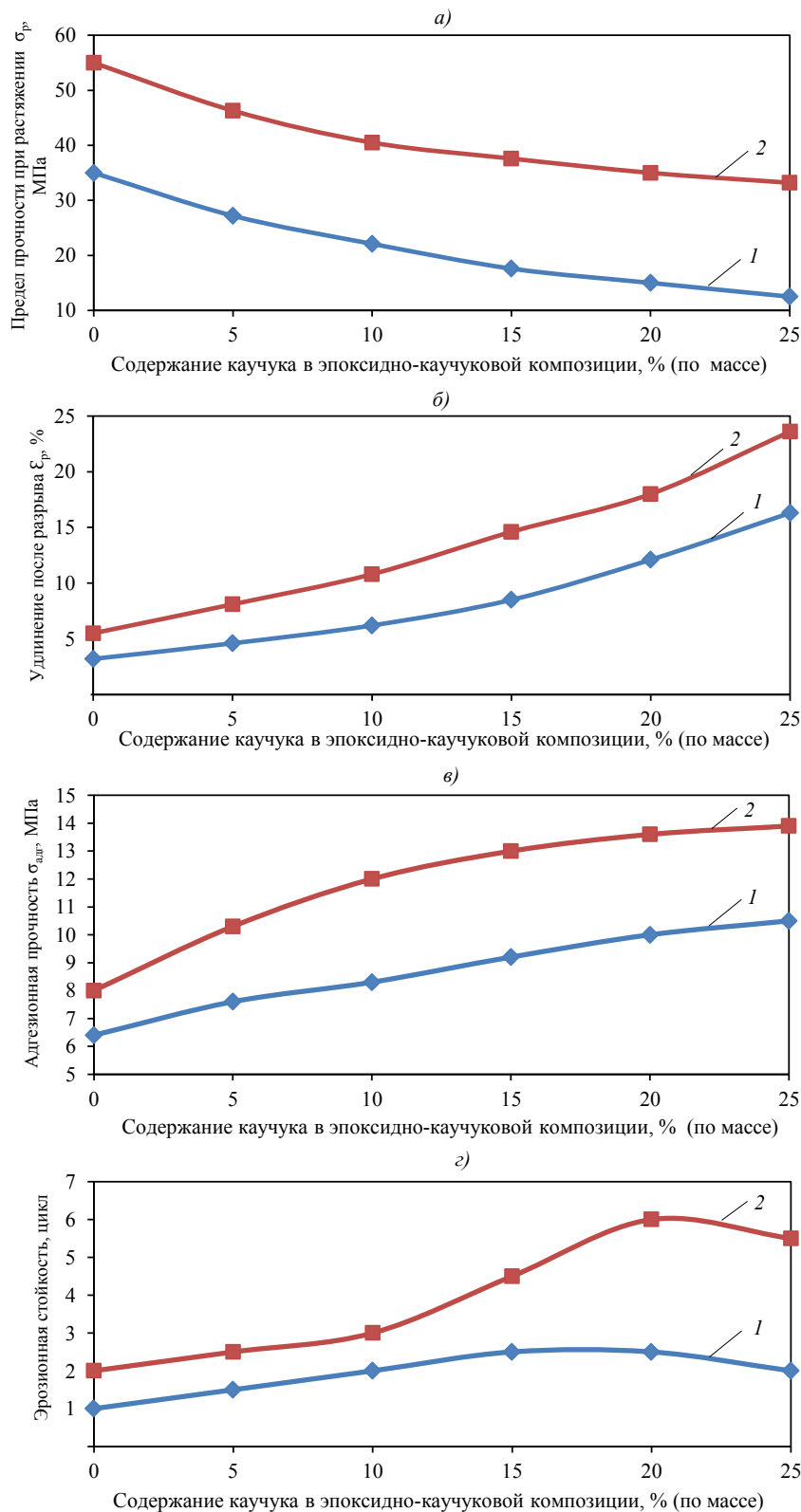


Рис. 1. Влияние содержания каучука и отвердителя в эпоксидно-каучуковой композиции: а – на предел прочности при растяжении; б – на удлинение после разрыва; в – на адгезионную прочность; з – на эрозионную стойкость; 1 – композиции, отвержденные эквивалентным количеством отвердителя; 2 – композиции, отвержденные избыточным (в 1,5 раза больше расчетного) количеством отвердителя

монотонный нелинейный рост адгезионной прочности. Наиболее интенсивный ее рост отмечается при повышении содержания каучука до 12,5% (по массе), а затем интенсивность роста адгезионной прочности уменьшается и при содержании каучука 20–25% (по массе) существенно не меняется. Композиции, отвержденные избыточным количеством отвердителя, превышающим в 1,5 раза расчетное, при тех же соотношениях «смола/каучук» характеризуются более высокими значениями адгезионной прочности, чем композиции, содержащие эквивалентное количество отвердителя.

Исследовали влияние количества вводимого эластомерного модификатора на эрозионную стойкость покрытий на основе эпоксиодно-каучуковых композиций. На рис. 1, 2 приведены кривые, характеризующие изменение эрозионной стойкости покрытий на основе эпоксиодно-каучуковых композиций при различном количестве каучука и отвердителя. Показано, что покрытия на основе эпоксиодно-каучуковых композиций, отвержденных избыточным количеством отвердителя, превышающим в 1,5 раза расчетное, имеют более высокую эрозионную стойкость, чем покрытия на основе аналогичных эпоксиодно-каучуковых композиций, отвержденных расчетным количеством отвердителя. По мере увеличения доли каучука в эпоксиодно-каучуковых композициях наблюдается немонотонное изменение их эрозионной стойкости с максимальным значением, соответствующим содержанию каучука 20% (по массе).

На основании полученных экспериментальных данных для исследования вязкоупругих свойств свободных пленок выбрана эпоксиодно-каучуковая полимерная система, отвержденная избыточным количеством отвердителя, превышающим в 1,5 раза расчетное, при содержании каучука 20% (по массе) в полимерной композиции.

На рис. 2 представлены температурные зависимости  $G'(t)$  и  $\text{tg}\delta(t)$  (релаксационные кривые) для ненаполненной эпоксиодно-каучуковой композиции. Видно, что релаксационная кривая  $\text{tg}\delta(t)$  имеет три ярко выраженных температурных максимума, характеризующих молекулярную подвижность полимерной матрицы и соответствующих так называемым  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -переходам:

- $\gamma$ -переход наблюдается в диапазоне температур от  $-110$  до  $-70$  °С и обусловлен размораживанием небольших кинетических элементов цепей макромолекул;

- $\beta$ -переход наблюдается в диапазоне температур от  $-35$  до  $-10$  °С и характеризует сегментальную подвижность каучуковой составляющей (дисперсной фазы) полимерной композиции в области перехода каучука из стеклообразного состояния в высокоэластическое;

- $\alpha$ -переход наблюдается в диапазоне температур от  $+50$  до  $+80$  °С и характеризует сегментальную подвижность эпоксидной составляющей (непрерывной фазы) полимерной композиции при переходе из стеклообразного состояния в высокоэластическое.

### Заключения

Исследовали, каким образом эластомерный модификатор влияет на свойства ненаполненного (лакового) покрытия, и определили оптимальное количество вводимого в пленкообразующее эластомерного модификатора для получения эрозионностойкого покрытия

На основании полученных результатов можно заключить, что каждый из введенных в эпоксидную композицию компонентов вносит свой вклад в повышение адгезионной прочности эпоксиодно-каучуковых покрытий в целом (т. е. в процессе адгезионного взаимодействия с поверхностью алюминиевого сплава принимают участие полярные функциональные группы каучука и эпоксидного олигомера):

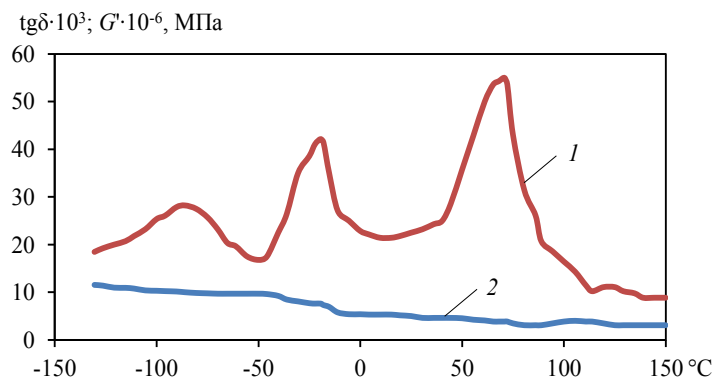


Рис. 2. Релаксационные кривые для ненаполненной эпоксиодно-каучуковой композиции: 1 – зависимость  $\text{tg}\delta(t)$ ; 2 – зависимость  $G'(t)$

– увеличение содержания в пленкообразующем каучуке до 20% (по массе) способствует повышению адгезионной прочности покрытий на основе эпоксидно-каучуковой композиции, что можно объяснить наличием полярных карбоксилатных групп и снижением внутренних напряжений в системе. Дальнейшее увеличение доли каучука в эпоксидно-каучуковом покрытии не оказывает заметного влияния на адгезионную прочность;

– увеличение доли каучука в покрытии приводит к монотонному снижению предела прочности при растяжении и возрастанию удлинения после разрыва;

– кривые зависимости эрозионной стойкости покрытий от содержания каучука в композиции имеют ярко выраженный экстремальный характер с максимумом в области содержания каучука 20% (по массе), что обусловлено оптимальным сочетанием в данной области прочностных и деформационных характеристик пленки покрытия при высоких значениях адгезионной прочности;

– динамический модуль сдвига  $G'$  дает информацию о релаксационных процессах, которые обуславливают важнейший комплекс физико-механических (деформационных) свойств сложной полимерной композиции. «Размораживание» новых типов молекулярного движения привело к появлению максимумов на кривой температурной зависимости  $\text{tg}\delta(t)$ , характеризующих поглощение энергии колебаний, затрачиваемой на приведение в

движение участков полимерных цепей [26, 27]. При этом известно, что вблизи температуры стеклования полимеры обладают максимальным значением модуля механических потерь (или  $\text{tg}\delta(t)$ ), которые являются мерой рассеянной (поглощенной) энергии [27].

Таким образом, в двухфазной полимерной композиции имеются два главных ( $\alpha$  и  $\beta$ ) релаксационных перехода. При этом на интенсивность каждого из переходов оказывают влияние обе фазы, так как при отверждении эпоксидного олигомера кремнийорганическим амином происходит химическое взаимодействие эпоксидных групп не только с амино- и эпоксигруппами отвердителя, но и с карбоксилатными группами каучука, а также с гидролизующимися влагой воздуха алкоксигруппами при атоме кремния в отвердителе АГМ-9, способствующими хемосорбционному взаимодействию исследуемых композиций с поверхностью алюминиевого сплава.

#### Благодарности

Автор выражает благодарность сотрудникам Института химических наук им. А.Б. Бектурова Национальной академии наук Республики Казахстан, а также сотрудникам ВИАМ: Г.Г. Шаповалову, А.А. Силаевой, Н.А. Коврижкиной, С.А. Марченко, за помощь в проведении экспериментальных работ и обсуждении результатов, а также за объективную критику при написании данной статьи.

#### Библиографический список

1. История авиационного материаловедения. ВИАМ – 80 лет: годы и люди / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2012. 520 с.
2. Каблов Е.Н. Роль химии в создании материалов нового поколения для сложных технических систем // Тезисы докладов XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Екатеринбург: УрО РАН, 2016. С. 25–26.
3. Каблов Е.Н. Ключевая проблема – материалы // Тенденции и ориентиры инновационного развития России. М.: ВИАМ, 2015. С. 458–464.
4. Павлюк Б.Ф. Основные направления в области разработки полимерных функциональных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 388–392. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-388-392.
5. Каблов Е.Н. Авиационное материаловедение: итоги и перспективы // Вестник Российской академии наук. 2002. Т. 72. №1. С. 3–12.
6. Кондрашов Э.К., Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Лебедева Т.А. Основные направления повышения эксплуатационных, технологических и экологических характеристик лакокрасочных покрытий для авиационной техники // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 96–102.
7. Железняк В.Г. Современные лакокрасочные материалы для применения в изделиях авиационной техники // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2019. №5 (77). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.10.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-62-67.
8. Яковлев А.Д., Яковлев С.А. Лакокрасочные покрытия функционального назначения. СПб.: Химиздат, 2016. 272 с.
9. Семенова Л.В., Нефедов Н.И., Белова М.В., Лаптев А.Б. Системы лакокрасочных покрытий для вертолетной техники // Авиационные материалы и технологии. 2017. №4 (49). С. 56–61. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-4-56-61.

10. Кондрашов Э.К., Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Лебедева Т.А., Малова Н.Е. Развитие авиационных лакокрасочных материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №5. С. 49–54.
11. Эрозия: пер. с англ. / под ред. К. Прис. М.: Мир, 1982. 464 с.
12. Кондрашов Э.К., Бейдер Э.Я., Владимирский В.Н. Эрозионностойкие лакокрасочные покрытия. М.: Химия, 1989. 135 с.
13. Кузнецова В.А., Кондрашов Э.К., Владимирский В.Н., Кузнецов Г.В. Дисперсно-армированные эрозионностойкие покрытия // Авиационные материалы и технологии. 2003. Вып.: Лакокрасочные материалы и покрытия. С. 53–56.
14. Кузнецова В.А., Шаповалов Г.Г. Тенденции развития в области эрозионностойких покрытий (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2018. №11 (71). Ст. 09 URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 13.11.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-11-74-85.
15. Еськов А.А., Лебедева Т.А., Белова М.В. Лакокрасочные материалы с пониженным содержанием летучих веществ (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2015. №6. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.09.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-6-8-8.
16. Кузнецова В.А., Силаева А.А., Емельянов В.В., Марченко С.А. Влияние технологии изготовления дисперсно-армированных лакокрасочных материалов на эксплуатационные свойства покрытий на их основе // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2019. №6 (78). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.11.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-6-75-83.
17. Петров Г.Н., Синайский А.Г., Дальгрэн И.В. Жидкие углеводородные каучуки и области их применения // Клеи. Герметики. Технологии. 2009. №10. С. 24–27.
18. Пыриков А.В., Лойко Д.П., Кочергин Ю.С. Модификация эпоксидных смол жидкими полисульфидными и карбоксилатными бутадиеновыми каучуками // Клеи. Герметики. Технологии. 2010. №1. С. 28–33.
19. Юловская В.Д. Олигомеры. Каучук – олигомерные композиции, структура и свойства: учеб. пособие. М.: Моск. гос. акад. тонк. хим. технологии им. М.В. Ломоносова, 2008. 29 с.
20. Чалых А.Е., Кочнова З.А., Жаворонок Е.С. Совместимость и диффузия в системах эпоксидные олигомеры–жидкие карбоксилатные каучуки // Высокомолекулярные соединения. Сер.: А. 2001. Т. 43. №12. С. 1–9.
21. Каблов В.Ф. Системная технология каучук-олигомерных композиций // Олигомеры-2009: сб. статей X Междунар. конф. по химии и физикохимии олигомеров (Волгоград, 7–11 сент. 2009 г.). Волгоград: Волгоград. гос. техн. ун-т, 2009. С. 162–191.
22. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
23. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. №2 (14). С. 16–21.
24. Перепечко И.И. Введение в физику полимеров. М.: Химия, 1978. 311 с.
25. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973. 275 с.
26. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1980. 260 с.
27. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007. 576 с.