

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе

_____ А.Л. Толстик

«__» _____ 2013 г.

№ УД-_____/р.

КОНТРОЛИРУЕМАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

**Учебная программа
для специальности**

1-31 05 01 Химия (по направлениям)

по направлению специальности

1-31 05 01-01 Химия (научно-производственная деятельность) ;
Специализация 1-31 05 01-01 05 Высокомолекулярные соединения

Факультет химический

Кафедра высокомолекулярных соединений

Курс четвертый

Семестр седьмой

Лекции 36 часов

Зачет седьмой семестр

Семинарские

занятия 10 часов

Лабораторные занятия 18 часов

Контролируемая

Самостоятельная работа 6 часов

Всего аудиторных часов

по дисциплине 70

Всего часов

по дисциплине 130

Форма получения

высшего образования—очная

Составил Костюк Сергей Викторович, кандидат химических наук, доцент

2013

Учебная программа составлена на основе учебной программы
“Контролируемая полимеризация”, регистрационный № УД- /баз.

Рассмотрена и рекомендована к утверждению кафедрой высокомолекулярных
соединений

19.05.2011, протокол №13

Заведующий кафедрой
_____ Круль Л.П.

Одобрена и рекомендована к утверждению научно-методическим советом
химического факультета Белорусского государственного университета

06.06.2011, протокол № 7

Председатель
_____ Василевская Е.И.

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Учебная программа по дисциплине «Контролируемая полимеризация» разработана в соответствии с требованиями образовательного стандарта по специальности 1-31 05 01 «Химия (по направлениям)» по направлению специальности 1-31 05 01-01 Химия (научно-производственная деятельность). Дисциплина «Контролируемая полимеризация» является дисциплиной специализации.

Дисциплина базируется на знаниях, полученных студентами при изучении общих курсов «Высокомолекулярные соединения» и «Коллоидная химия». Знания, полученные студентами при изучении курса «Контролируемая полимеризация», будут использованы при выполнении курсовых работ, учебной исследовательской работы студентов (УИРС), дипломных работ, а также при проведении научных исследований в рамках магистерских и диссертационных работ.

Основной **целью** дисциплины является получение студентами знаний и навыков профессиональной деятельности, касающихся последних достижений в области синтеза полимеров и макромолекулярного дизайна.

Главной **задачей** изучения дисциплины является ознакомление будущих специалистов с новейшими достижениями в области синтеза полимеров, а также перспективами развития области в ближайшие годы.

При изучении дисциплины большое внимание уделяется подходам, позволяющим проводить контролируемую полимеризацию виниловых и гетероциклических мономеров в условиях катионного, анионного, координационного и радикального механизмов. Подробно обсуждаются использование методов контролируемой полимеризации в синтезе функционализированных (со)полимеров, а также более сложных макромолекулярных структур (в том числе регио- и стереорегулярных: тройных блок-сополимеров, градиентных и звездообразных (со)полимеров и т.д. Особое внимание уделяется использованию методов контролируемой полимеризации в промышленности для синтеза термоэластопластов: синтез тройных блок-сополимеров стирола с бутадиеном (изопреном) [поли(стирол-блок-бутадиен-блок-стирол)] и сополимеров изобутилена с производными стирола [поли(стирол-блок-изобутилен-блок-стирол)] методами анионной и катионной контролируемой полимеризации, соответственно. Также затрагиваются вопросы использования контролируемой полимеризации в синтезе материалов медицинского назначения. При изучении дисциплины студенты приобретают навыки проведения реакций в инертной атмосфере, знакомятся с основными подходами приготовления растворителей и мономеров для полимеризации, контролируемого синтеза полимеров по катионному, анионному и радикальному механизмам, а также навыки определения молекулярной массы, макро- и микроструктуры, функциональности и теплофизических свойств полимеров методами гель-проникающей хроматографии, ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии и ДСК.

Программа дисциплины разработана с учетом последних достижений в химии высокомолекулярных соединений.

После изучения дисциплины студент должен **знать**:

- основные принципы и подходы для реализации контролируемой полимеризации; сходство и отличие механизмов контролируемой катионной, анионной, координационной и радикальной полимеризации;
- базовые подходы к конструированию сложных макромолекулярных структур с использованием методов контролируемой полимеризации;
- основные направления практического использования методов контролируемой полимеризации в синтезе новых полимерных материалов с уникальными свойствами.

Уметь:

- рассчитывать среднечисловую молекулярную массу и функциональность синтезированных полимеров на основе данных ^1H ЯМР спектроскопии;
- определять среднечисловую молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение полимеров методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ).
- определять порядок введения мономеров при синтезе три- и мульти-блок сополимеров, основываясь на реакционной способности соответствующих мономеров;
- проводить эксперимент в инертной атмосфере; иметь навыки работы с газообразными мономерами.

Изучение дисциплины «Контролируемая полимеризация» осуществляется на лекциях, семинарах, в процессе выполнения и контроля (анализа и оценки) самостоятельных работ, а также лабораторного практикума и сдачи зачета.

Для организации самостоятельной работы студентов в программе приводится основная и дополнительная литература. Список литературы включает учебники, учебные и учебно-методические пособия, а также энциклопедические издания, которые содержат обширную информацию, касающуюся основ синтеза полимеров и макромолекулярных архитектур.

Программа рассчитана на **130 часов**, в том числе **70 аудиторных часов**: 36 лекционных часов, 10 часов семинарских занятий, 18 часов лабораторных занятий и 6 часов контролируемой самостоятельной работы.

ПРИМЕРНЫЙ ТЕМАТИЧЕСКИЙ ПЛАН

| №п/п | Наименование разделов, тем | Количество часов | | | | |
|------|---|------------------|-----------|-------------|----------|----------------|
| | | Аудиторные | | | | Самост. работа |
| | | Лекции | Семинар. | Лаб. занят. | КСР | |
| 1 | Введение | 2 | - | - | - | - |
| 2 | Контролируемая анионная полимеризация | 12 | 4 | 6 | 2 | 16 |
| 3 | Контролируемая катионная полимеризация | 16 | 4 | 6 | 2 | 12 |
| 4 | Контролируемая радикальная полимеризация | 4 | 2 | 6 | 2 | 16 |
| 5 | Контролируемая полимеризация в условиях координационного катализа | 2 | - | - | - | 16 |
| | Итого | 36 | 10 | 18 | 6 | 60 |

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КАРТА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ «КОНТРОЛИРУЕМАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ»

| Номер раздела, темы, занятия | Название раздела, темы, занятия; перечень изучаемых вопросов | Количество аудиторных часов | | | | Методические пособия, средства обучения (оборудование, учебно-наглядные пособия и т.д.) | Литература | Форма контроля знаний |
|------------------------------|--|-----------------------------|------------------------------------|----------------------|--|---|---------------|-------------------------------|
| | | Лекции | Практические (семинарские) занятия | Лабораторные занятия | Управляемая (контролируемая) самостоятельная работа студента | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 1. | Введение Процессы полимеризации и их классификация. Живущие полимеры. Открытие “живой” полимеризации. Принципиальное отличие механизма контролируемой полимеризации от классической. Концепция обратимого обрыва цепи. Основные признаки контролируемой полимеризации. | 2 | | | | Компьютерная презентация | [1], [4], [7] | |
| 2. | Контролируемая анионная полимеризация Методика экспериментальных исследований кинетики анионной полимеризации. Техника проведения эксперимента, подготовка растворителей, мономеров и инициаторов. Реакторы и установки для работы в высоком вакууме. Кинетика анионной полимеризации: инициирование; рост цепи на свободных ионах и ионных парах в полярных растворителях. Полимеризация углеводородных мономеров в неполярных средах. Агрегация растущих макромолекул. Полимеризация в присутствии сольватирующих лигандов: основания Льюиса (σ -лиганды); кислоты Льюиса (μ -лиганды, “retarded anionic polymerization”). Полимеризация алкил(мет)акрилатов. Инициирование и побочные реакции. Рост цепи. Классические системы. Полимеризация в присутствии сольватирующих лигандов: σ -, μ - и σ, μ -лиганды. Применение контролируемой анионной полимеризации. Стирол-бутадиеновый каучук. Синтез термоэластопластов: поли(стирол-блок-бутадиен-блок-стирол), поли(стирол-блок-изопрен-блок-стирол) (Kraton®, Kraton Co.). Звездообразные полимеры поли-звезд-(стирол-блок-изопрен) (Styrolux®, BASF SE). Поли(стирол-блок-бутадиен-блок-метилметакрилат) (Nanostrength®, Arkema). Синтез сложных макромолекулярных структур методом | 12 | 4 | 6 | 2 | Компьютерная презентация | [2], [8-13] | Письменная контрольная работа |

| | | | | | | | | |
|----|--|----|---|---|---|--------------------------|--------------|-------------------------------|
| | <p>анионной полимеризации. Синтез звездообразных полимеров: использование многофункциональных инициаторов; применение многофункциональных связывающих агентов; использование дифункциональных мономеров. Синтез звездообразных блок-сополимеров. Синтез ассиметричных блок-сополимеров. Гraft-сополимеры: “grafting onto” и “grafting from” методы. Циклические полимеры и дендримеры. Полимеризация сложных циклических эфиров: ϵ-капролактона, D,L- и L-лактида и гликолида. Анионная, катионная и координационная полимеризация. Механизм ионно-координационной полимеризации и элементарные стадии реакции: инициирование; рост цепи, побочные реакции (макроциклизация, перэтерификация). Октаат олова и алкоксиды металлов (Sn; Al; Ca; Ln(OR)₃, Ln=Y, Ln, Yb) как катализаторы контролируемой ионно-координационной полимеризации сложных циклических эфиров. Хелатные комплексы Al, Ti, Zn, Fe в контролируемой координационной полимеризации сложных циклических эфиров: О-лиганды (бис-фенолятные лиганды), N-лиганды, O,N-лиганды (лиганды “SALEN” и “SALAN” типа). Стереоспецифическая полимеризация D,L- и L-лактида. Синтез статистических и блок-сополимеров ϵ-капролактона и лактида. Энзимы в качестве катализаторов полимеризации лактонов и лактида. Органические соединения (амины, фосфины, карбены) как катализаторы полимеризации сложных циклических эфиров. Блок-сополимеры полиэтиленгликоля с ϵ-капролактоном и лактидом. Блок-сополимеры сложных циклических эфиров с винильными мономерами. Биоразлагаемые полимеры. Применение в медицине: доставка лекарственных средств, хирургические нити, протезы.</p> | | | | | | | |
| 3. | <p>Контролируемая катионная полимеризация Катионная полимеризация. Инициаторы, соинициаторы катионной полимеризации. Мономеры. История открытия контролируемой катионной полимеризации: контролируемые инициирование и обрыв цепи; контролируемая передача цепи; обратимый обрыв цепи. Техника проведения эксперимента: “incremental monomer addition” (IMA) и “all monomer in” (AMI) техники. Контролируемая катионная полимеризация алкилвиниловых эфиров. Полимеризация изобутилвинилового эфира. Иницирующие системы на основе слабых кислот Льюиса (HI/I₂, HCl/ZnCl₂ и т.д.). Иницирующие системы на основе сильных</p> | 16 | 4 | 6 | 2 | Компьютерная презентация | [3], [14-21] | Письменная контрольная работа |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|---|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| <p>кислот Льюиса (EtAlCl_2). Влияние электронодонорных соединений на механизм полимеризации. Эффект общего противоиона. Синтез функционализированных поли(алкилвиниловых эфир)ов. Использование инициаторов, содержащих функциональные группы. Применение функциональных агентов обрыва цепи. Синтез макромономеров и телехелевых поли(алкилвиниловых эфир)ов. Гетерогенная полимеризация алкилвиниловых эфиров по механизму “живых” цепей.</p> <p>Контролируемая катионная полимеризация стирола и его производных. Полимеризация <i>n</i>-метоксистирола. Полимеризация <i>n</i>-метилстирола и 2,4,6-триметилстирола. Полимеризация галоген-замещенных стиролов. Полимеризация индена. Полимеризация α-метилстирола. Полимеризация стирола. Влияние электронодонорных соединений на механизм полимеризации. Эффект общего противоиона. Синтез телехелевых и мультифункциональных (звздообразных) полимеров.</p> <p>Контролируемая катионная полимеризация изобутилена. Иницирующие системы на основе BCl_3. Системы на основе TiCl_4 и Et(Me)AlCl_2. Синтез полиизобутиленов с узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n \leq 1.2$). Получение функционализированных полиизобутиленов. Использование инициаторов, содержащих функциональные группы. Применение функциональных агентов обрыва цепи. Синтез макромономеров на основе полиизобутилена с акрилатными, метакрилатными, эпоксидными группами (Фауст). Использование замещенных алкоксибензолов в синтезе функционализированных полиизобутиленов (Стори). Получение полиизобутиленов с высоким содержанием концевых олефиновых групп. Полиизобутилены, содержащие три- и тетразамещенные концевые олефиновые группы (процесс Exxon Mobbile). Полиизобутилены с высоким содержанием экзо-олефиновых групп (процесс BASF SE). Синтез мультифункциональных и звездообразных полиизобутиленов.</p> <p>Синтез комплексных макромолекулярных архитектур методами контролируемой катионной полимеризации. Основные подходы для конструирования блок-сополимеров: более активный- менее активный мономер; менее активный- более активный мономер. Синтез блоксополимеров изобутилена с алкилвиниловыми эфирами. Использование непolyмеризующихся мономеров</p> | | | | | | | | | | | | | | |
|---|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|

| | | | | | | | | |
|---|--|---|---|---|---|--------------------------|-----------|--|
| | <p>(дифенилэтилен) для конструирования блоксополимеров. Получение тройных блок-сополимеров (термоэластопластов): поли(стирол-блок-изобутилен-блок-стирол), поли(α-метилстирол-блок-изобутилен-блок-α-метилстирол), поли(инден-блок-изобутилен-блок-инден). Синтез ассиметричных блок-сополимеров.</p> <p>Контролируемая катионная полимеризация других винильных мономеров. Полимеризация циклопентадиена. Полимеризация β-пинена. Полимеризация N-винилкарбазола.</p> <p>Кинетика контролируемой катионной полимеризации. Определение констант скорости для элементарных стадий полимеризации (инициирование, рост цепи) и времени жизни активных макрокатионов. Метод диффузионных часов.</p> <p>Полимеры медицинского назначения на основе сополимеров изобутилена. Костный цемент. Межпозвоночные диски. Искусственные артерии.</p> <p>Суспензионная и эмульсионная катионная полимеризация. Полимеризация в водно-органических дисперсиях. Механизм катионной полимеризации в водных средах. Сильные кислоты Бренстеда в качестве соинициаторов полимеризации. Трифлаты редкоземельных металлов. Комплексы трифлатов редкоземельных металлов с поверхностно-активными веществами [Lewis acid-surfactant combined catalysts (LASC)] как соинициаторы катионной полимеризации. Диэтилэфират трифторида бора (BF_3OEt_2) и трис(пентафторфенил)боран в качестве соинициаторов полимеризации. Полимеризация <i>n</i>-метоксистирола, стирола и его производных. Полимеризация алкилвиниловых эфиров и изобутилена. Катионная полимеризация диенов (циклопентадиен, изопрен) в суспензии и эмульсии.</p> | | | | | | | |
| 4 | <p>Контролируемая радикальная полимеризация</p> <p>Основные отличия обычной и контролируемой радикальной полимеризации. Механизм и кинетика контролируемой радикальной полимеризации. Основные элементарные стадии в контролируемой радикальной полимеризации. Методы проведения контролируемой радикальной полимеризации. Полимеризация с использованием стабильных радикалов. Механизм процесса. Наиболее распространенные регуляторы роста цепи. Основные мономеры (стирол, (мет)акрилаты). Синтез блок-сополимеров. Преимущества и недостатки по сравнению с другими методами проведения контролируемой</p> | 4 | 2 | 6 | 2 | Компьютерная презентация | [5], [22] | |

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|--------------------------|---------|--|
| | <p>радикальной полимеризации. Контролируемая радикальная полимеризация с переносом атома (ATRP). Механизм процесса. Инициаторы и катализаторы контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома. Роль лиганда в протекании контролируемой полимеризации. Мономеры. Синтез (со)полимеров, блок-сополимеров и более сложных макромолекулярных структур. Основные преимущества и недостатки метода.</p> <p>Подходы для уменьшения концентрации катализатора: ARGET ATRP и SET ATRP. Контролируемая радикальная полимеризация по механизму обратимого присоединения агента передачи цепи с последующей фрагментацией образовавшегося интермедиата (RAFT процесс). Основные передатчики цепи. Мономеры. Синтез статистических и блок-сополимеров. Возможности метода. Контролируемая радикальная полимеризация в присутствии иодосодержащих веществ и молекулярного иода. Механизм процесса. Синтез сополимеров. Основные преимущества и недостатки метода.</p> | | | | | | | |
| 5 | <p>Контролируемая полимеризация в условиях координационного катализа</p> <p>Координационная полимеризация олефинов: механизм процесса. Металлоценовые и пост-металлоценовые катализаторы полимеризации. Полиметилалюмоксан, перфторфенилборан и бораты в качестве сокатализаторов. Основные подходы к реализации контролируемой полимеризации в условиях координационного катализа. Контролируемая координационная полимеризация высших α-олефинов. Металлоцены и комплексы “напряженной” геометрии в качестве катализаторов контролируемой полимеризации гексена-1. Комплексы титана с диамидными лигандами и аминокфенолятные комплексы титана и циркония как катализаторы контролируемой координационной полимеризации высших α-олефинов. Контролируемая координационная полимеризация пропилена. Синтез блок-сополимеров на основе стереорегулярных полиолефинов.</p> | 2 | 2 | - | - | Компьютерная презентация | [6, 23] | |

1. ИНФОРМАЦИОННАЯ ЧАСТЬ

1.1. Список литературы

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Шишенок М.В.* Высокомолекулярные соединения: учеб. пособие/ Минск: "Вышэйшая школа", 2012.—535 с.
2. *Шварц М.* Анионная полимеризация. Карбанионы, живущие полимеры и процессы с переносом электрона. Пер. с англ./ Под ред. Н.С. Ениколопьяна.—М.: Мир., 1971.—669 с.
3. *Кеннеди Дж.* Катионная полимеризация олефинов: критический обзор. Пер. с англ. Л.Д. Ужиновой. / Под. ред. Н. А. Платэ.— М.: Мир., 1978.—430 с.
4. *Kennedy J.P., Ivan B.* Designed polymers by carbocationic macromolecular engineering: theory and practice. Hanser publishers, Munich, Vienna, New York, Barcelona., 1992.—240 p.
5. *Matyjaszewski K., Davis T. P.* Handbook of radical polymerization. Wiley-Interscience, 2002.—920 p.
6. Stereoselective polymerization with single-site catalysts. / Edited by Baugh L. S. and Canich J. A. M. CRC Press, Taylor&Francis Group , 2008.—677 p.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

7. *Odian G.* Principles of polymerization. Fourth edition. Wiley-Interscience, 2004.—812 p.
8. *Unrig D., Mays J. W.* Experimental techniques in high-vacuum anionic polymerization. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2005, 43, 6179–6222.
9. *Hadjichristidis N., Iatoru H., Pispas S., Pitsikalis M.* Anionic polymerization : high vacuum techniques. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2000, 38, 3211–3234.
10. *Baskaran D., Muller A.H.E.* Anionic vinyl polymerization—50 years after Michael Szwarc. Prog. Polym. Sci. 2007, 32, 173–219.
11. *Hadjichristidis N., Iatrou H., Pitsicalis M., Mays J.* Macromolecular architectures by living and controlled/living polymerizations. Prog. Polym. Sci. 2006, 31, 1068–1132.
12. *Dechy-Cabaret O., Martin-Vaca B., Bourissou D.* Controlled ring-opening polymerization of lactide and glycolide. Chem. Rev. 2004, 104, 6147-6176.
13. *Mecerreyes D., Jerome R., Dubois P.* Novel macromolecular architectures based on aliphatic polyesters: relevance of the “coordination-insertion” ring-opening polymerization. Adv. Polym. Sci. 1999, 147, 1–59.
14. *Sawamoto M.* Modern cationic vinyl polymerization. Prog. Polym. Sci. 1991, 16, 111–172.
15. *Puskas J.E., Kaszas G.* Living carbocationic polymerization of resonance-stabilized monomers. Prog. Polym. Sci. 2000, 25, 403–452.
16. *Charleux B., Faust R.* Synthesis of branched polymers by cationic polymerization. Adv. Polym. Sci. 1999, 142, 1–69.

17. *Goethals E. J., Du Prez F.* Carbocationic polymerizations. *Prog. Polym. Sci.* 2007, 32, 220–246.
18. *Aoshima S., Kanaoka S.* A renaissance in living cationic polymerization. *Chem. Rev.* 2009, 109, 5245–5287.
19. *Kennedy J.P.* From thermoplastic elastomers to designed biomaterials. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2005, 43, 2951–2963.
20. *Puskas J.E., Chen Y., Dahman Y., Padavan D.* Polyisobutylene-based biomaterials. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2004, 42, 3091–3109.
21. *Kostjuk S.V., Ganachaud F.* Cationic polymerization of vinyl monomers in aqueous media: from monofunctional to long-lived polymer chains. *Acc. Chem. Res.* 2010, 43, 357–367.
22. *Braunecker W.A., Matyjaszewski K.* Controlled/living radical polymerization: features, developments, and perspectives. *Prog. Polym. Sci.* 2007, 32, 93–146.
23. *Domski G.J., Rose J.M., Coates G.W., Bolig A.D., Brookhart M.* *Prog. Polym. Sci.* 2007, 32, 30-92.

1.2. Перечень лабораторных работ

1. Контролируемая катионная полимеризация стирола.
2. Катионная полимеризация *para*-метоксистирола в водной среде.
3. Контролируемая радикальная полимеризация стирола.
4. Контролируемая анионная полимеризация с раскрытием цикла ϵ -капролактона.
5. Синтез функционализированных олигомеров изобутилена методом катионной полимеризации.

1.3. Примерные темы семинарских занятий

1. Контролируемая анионная полимеризация

- 1.1. Механизм контролируемой/”живой” полимеризации. Особенности полимеризации (мет)акрилатов и эпоксидов.
- 1.2. Синтез сложных макромолекулярных структур (блок-сополимеры, звездообразные полимеры и др.).
- 1.3. Полимеризация с раскрытием цикла сложных циклических эфиров.

2. Контролируемая катионная полимеризация

- 2.1. Иницирующие системы контролируемой катионной полимеризации алкилвиниловых эфиров, стирола и его производных, а также изобутилена.
- 2.2. Основные подходы в синтезе функционализированных производных изобутилена.
- 2.3. Конструирование блок-сополимеров методами контролируемой катионной полимеризации.
- 2.4. Особенности катионной полимеризации в водных средах.

3. Контролируемая радикальная полимеризация

- 3.1. Полимеризация с использованием стабильных радикалов.
- 3.2. Контролируемая радикальная полимеризация с переносом атома (ATRP)
- 3.3. Контролируемая радикальная полимеризация по механизму обратимого присоединения агента передачи цепи с последующей фрагментацией образовавшегося интермедиата (RAFT процесс).

1. ПРОТОКОЛ СОГЛАСОВАНИЯ УЧЕБНОЙ ПРОГРАММЫ

| Названия дисциплины, с которой требуется согласование | Название кафедры | Предложения об изменениях в содержании учебной программы | Решение, принятое кафедрой, которая разработала программу (протокол, №, дата) |
|---|----------------------------|--|---|
| 1 | 2 | | |
| Органическая химия | кафедра органической химии | без изменений содержания учебной программы | протокол № 11 от 13 мая 2012 г. |