

Табл. 5. Порівняння рейтингів тканин

Варіант тканини	Рейтинг за фізико-механічними показниками	Рейтинг за експертними оцінками
Лляні тканини, модифіковані дисперсією МЕРО із неоломом		
А-1	2	3
А-2	2	2
А-3	1	1
А-4	4	4
А-5	3	5
Лляні тканини, модифіковані різними видами пом'якшувачів		
Б-1	1	1
Б-2	2	5
Б-3	5	3
Б-4	3	2
Б-5	4	4

Висновки. Експертний метод оцінювання м'якості лляних тканин на дотик є достатньо простим, швидким та наочним, дає змогу побудувати рейтинг зразків за ступенем м'якості без застосування відповідних приладів, і при цьому враховує дуже важливу характеристику текстильних матеріалів – туше, що характеризує відчуття комфортності.

Література

1. Озимок Г.В. Про можливість інструментального оцінювання м'якості текстильних матеріалів / Г.В. Озимок, М.Н. Коваль, А.П. Закусілов // Науковий вісник НЛТУ України : зб. наук.-техн. праць. – Львів : РВВ НЛТУ України. – 2008. – № 18.8. – С. 147-150.
2. Подопріхіна І.С. Розроблення методу органолептичної оцінки туше текстильних матеріалів / І.С. Подопріхіна, В. Сабов // В зб.: Підвищення якості та удосконалення асортименту товарів народного споживання. – К. : Вид-во КТЕІ, 1994. – С. 35-42.
3. Senai V.A. and Mulla A.N. – Int. Dyer, 1972. – 151 p.
4. Dawes W.H. and Owen J.D. – Text. Inst. – 1971. – Vol. 62. – 245 p.
5. Howorth W.S. and Oliver P.H. – Text. Inst. – 1988. – Vol. 49. – 540 p.
6. Колосова Е.В. Разработка методики и оценка качества полульняных костюмно-плательных тканей : автореф. дисс. на соискание учен. степени канд. техн. наук / Е.В. Колосова. – М., 1997. – 47 с.
7. Кобищан А.Д. Дослідження повітропроникності лляних тканин / А.Д. Кобищан // Товарознавство та інновації : зб. наук. праць. – 2012. – № 4. – С. 56-62.
8. Кобищан Г.Д. Відповідність властивостей лляних тканин вимогам гігієни / А.Д. Кобищан // Науковий вісник НЛТУ України : зб. наук.-техн. праць. – Львів : РВВ НЛТУ України. – 2015. – Вип. 25.4. – С. 147-151.

Кобищан А.Д. Новые подходы в оценке мягкости льняных тканей

Представлены результаты оценки мягкости чистольняных платьевых тканей, обработанных по современной энергосберегающей технологии смягчения с применением новых, предложенных автором рецептур смягчителей. Органолептические методы оценки мягкости имеют ряд недостатков, но это единственные методы, которые дают возможность учесть мнение потребителя относительно материала с целью улучшения конкурентоспособности последнего. Исследована целесообразность применения экспертных методов для оценки мягкости льняных платьевых тканей и их согласованность с результатами инструментальных исследований.

Ключевые слова: льняные ткани, смягчение, жесткость, мягкость, экспертная оценка.

Kobyschan A.D. Some New Approaches to Assessing the Softness of Linen Fabrics

The results of the evaluation of softness of the clear linen dress fabrics treated by modern energy-saving technology to mitigate the use of new, proposed by the authors oftener - formulations, are presented. Organoleptic evaluation methods have several disadvantages, but these are the only methods that enable taking into account the consumer's opinion regarding the material in order to improve competitiveness of the latter. The paper shows the usefulness of expert methods for assessment of soft linen dress fabrics and their consistency with the results of instrumental studies.

Keywords: linen, softening, hardness, softness, expert assessment.

УДК 541.128.13

Аспір. Ю.В. Небесна¹; докторант В.В. Івасів²,
канд. техн. наук; докторант Р.В. Небесний², канд. техн. наук;
аспір. Н.І. Лапичак¹ – НУ "Львівська політехніка"

ПРОМОТУВАННЯ ОСНОВНИМИ ОКСИДАМИ В₂O₃-P₂O₅/SiO₂ КАТАЛІЗАТОРА ПРОЦЕСУ СУМІСНОГО ОТРИМАННЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ ТА МЕТАКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ

Досліджено процес сумісного отримання метилметакрилату та метакрилової кислоти альдольною конденсацією метилпропіонату з формальдегідом у газовій фазі на твердих каталізаторах. Встановлено вплив промотування каталізатора на основі оксидів бору та фосфору оксидами лужних металів і кальцію та вплив температури на конверсію метилпропіонату, селективність утворення і вихід метилметакрилату та метакрилової кислоти. Визначено оптимальний каталізатор та оптимальну температуру здійснення процесу газозфазної конденсації метилпропіонату з формальдегідом.

Ключові слова: метилметакрилат, метакрилова кислота, альдольна конденсація, каталізатор, акрилатні мономери, метилпропіонат, формальдегід.

Вступ. Акрилатні мономери та матеріали на їх основі мають широке застосування, а саме, їх використовують у виробництві напівпровідникових пристроїв, освітлювального обладнання, оптоволоконних кабелів, будівельних матеріалів, лаків, фарб та інших покриттів, у медицині, косметології, побуті тощо [1-3]. Одним із відносно нових і перспективних напрямів використання акрилатів є модифікація з їх допомогою фізичних і механічних властивостей деревини. Зокрема, оброблення метилметакрилатом істотно знижує поглинання вологи деревиною, підвищує її густину та твердість, опірність до стискування та згинання, стійкість до стирання тощо [4-6], таким чином розширюючи сферу застосування дешевих, проте легких та м'яких порід дерева, наприклад тополі.

Метилметакрилат (ММА) у промисловості отримують кількома різними методами, серед яких ацетонціангідриновий метод, окиснювальна естерифікація ізобутилену або ізобутанолу, окиснювальний амоніліз ізобутилену та ін. [7, 8]. Найбільш перспективним методом отримання ММА є альдольна конденсація метилпропіонату з формальдегідом у газовій фазі на твердих каталізаторах. Серед переваг цього методу – використання легкодоступної сировини, мала кількість стадій процесу, відсутність потреби використання токсичних кислот та

¹ Наук. керівник: докторант В.В. Івасів, канд. техн. наук;

² Наук. консультант: проф. З.Г. Піх, д-р хім. наук;

утилізації великої кількості побічних продуктів. Ключовим питанням на шляху до впровадження виробництва метилметакрилату конденсацією метилпропіонату з формальдегідом є розроблення активних каталізаторів цього процесу.

Аналіз літературних даних та постановка проблеми. З літературних джерел відомо, що в процесах альдольної конденсації карбонільних сполук ефективними є каталізатори як кислотного, так і основного типів. Так, для процесів конденсації естерів насичених карбонових кислот (наприклад метилацетату та метилпропіонату) переважно використовують каталізатори основного типу, а саме оксиди лужних і лужноземельних металів, нанесені на силікагель [9, 10]. Водночас у процесах конденсації оцтової та пропіонової кислот з формальдегідом ефективними є каталізатори кислотного типу, зокрема на основі суміші оксидів бору та фосфору, промотовані оксидами перехідних металів [11-13]. Упродовж останніх років також активно ведуть дослідження кислотно-основних (біфункціональних) каталізаторів процесів конденсації [14, 15].

У попередніх дослідженнях встановлено, що каталізатори на основі оксидів бору та фосфору, промотовані оксидом вольфраму, є активними в процесі конденсації метилпропіонату з формальдегідом, однак не забезпечують достатнього виходу метилметакрилату та метакрилової кислоти. Оскільки в процесах конденсації естерів насичених карбонових кислот з формальдегідом ефективними були каталізатори, що містили сполуки лужних і лужноземельних металів, то для конденсації метилпропіонату з формальдегідом досліджений раніше каталізатор $B_2O_3-P_2O_5/SiO_2$ було вирішено промотувати основними оксидами.

Мета та завдання досліджень – встановити активність каталізаторів на основі оксидів бору та фосфору, промотованих оксидами натрію, калію, цезію та кальцію, у процесі отримання метилметакрилату та метакрилової кислоти газофазною конденсацією метилпропіонату з формальдегідом, а також встановити оптимальну температуру здійснення зазначеного процесу.

Матеріали та методи досліджень. Дослідження активності розроблених каталізаторів здійснювали в установці проточного типу з імпульсною подачею реагентів. Мольне співвідношення метилпропіонату та формальдегіду в реакційній суміші становило 1:1. Як джерело формальдегіду використовували формалін.

Каталітичні системи складу $B_2O_3-P_2O_5-Me_xO_y/SiO_2$ готували методом просочування. Час контакту становив 12 с, температуру змінювали в межах 563-683 К. Продукти реакції аналізували методом газової хроматографії. Окрім метилметакрилату та метакрилової кислоти (МАК), у процесі утворювалися також метанол та пропіонова кислота (продукти гідролізу метилпропіонату) та діетилкетон. Метакрилову кислоту можна виділяти та піддавати естерифікації метанолом з утворенням ММА, а пропіонову кислоту після естерифікації та утворення метилпропіонату повертають на стадію конденсації. Діетилкетон виділяють та використовують як товарний продукт.

Результати досліджень. Встановлено, що конверсія метилпропіонату зростає з підвищенням температури на всіх досліджених каталізаторах (рис. 1). Так, у присутності каталізатора $B_2O_3-P_2O_5-Cs_2O/SiO_2$ конверсія насиченого естеру зростає від 58,0 % за температури 563 К до 97,3 % за 683 К, а в присутності

каталізатора $B_2O_3-P_2O_5-CaO/SiO_2$ – від 82,7 % за 563 К до 98,4 % за 683 К (це найвище значення конверсії метилпропіонату).

Залежність селективності утворення ненасичених продуктів (ММА та МАК) має максимум за температури 653 К у присутності всіх розроблених каталізаторів (рис. 2). Це пов'язано з тим, що за температури понад 653 К активно відбуваються побічні процеси, зокрема утворення діетилкетону. Найвище значення сумарної селективності утворення ММА та МАК зафіксовано за температури 653 К у присутності каталізатора, промотованого оксидом калію (42,4 %), а найнижчою селективністю утворення цільових продуктів була в присутності каталізатора $B_2O_3-P_2O_5-Cs_2O/SiO_2$.

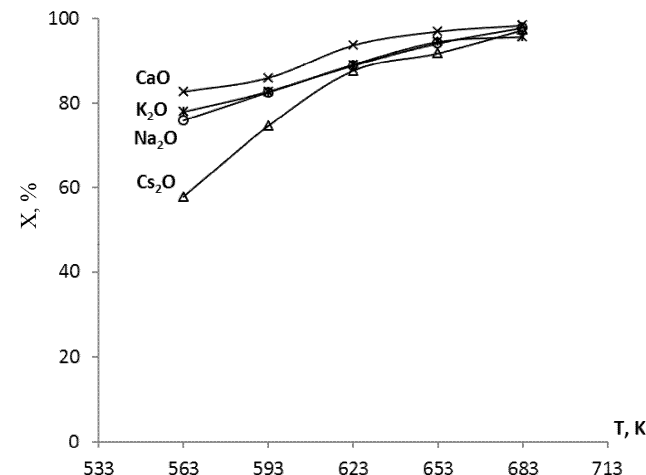


Рис. 1. Вплив температури на конверсію метилпропіонату в присутності каталізаторів з різними промоторами

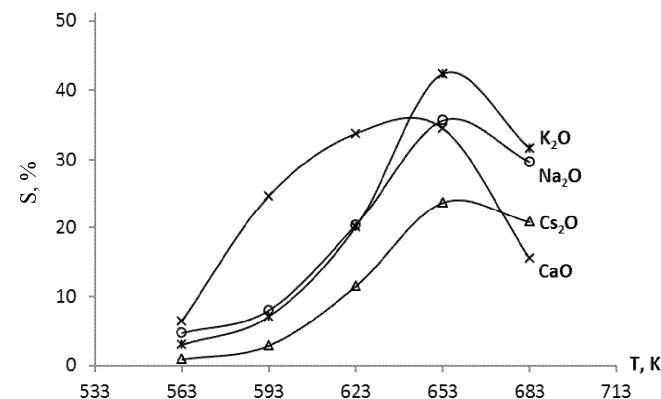


Рис. 2. Залежність сумарної селективності утворення метилметакрилату та метакрилової кислоти від температури в присутності розроблених каталізаторів з різними промоторами

Вихід MMA та МАК істотно зростає з підвищенням температури до 653 К на всіх досліджених каталізаторах, що пов'язано зі збільшенням конверсії з підвищенням температури, а потім дещо знижується внаслідок нижчої селективності утворення цільових продуктів за 683 К (рис. 3). Максимальне значення виходу ненасичених продуктів (40,0 %) отримано за температури 653 К у присутності $B_2O_3-P_2O_5-K_2O/SiO_2$ каталізатора, а на каталізаторах, що промотовані оксидами кальцію та натрію, вихід MMA та МАК у цих же умовах становив 33,5 %. Мінімальне значення виходу зафіксовано на каталізаторі, що промотований оксидом цезію.

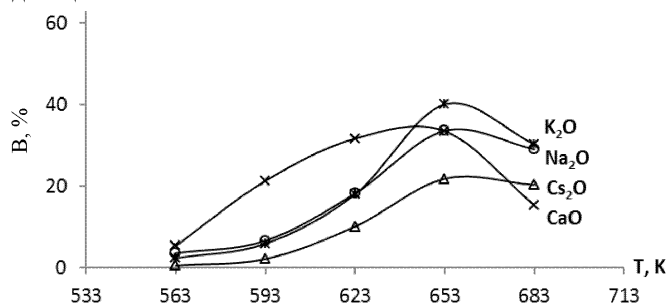


Рис. 3. Залежність сумарного виходу метилметакрилату та метакрилової кислоти від температури в присутності розроблених каталізаторів з різними промоторами

Отже, найкращим промотором серед оксидів натрію, калію, цезію та кальцію є оксид калію, оскільки каталізатор з його присутністю забезпечує найвищий, порівняно з іншими каталізаторами, вихід цільових продуктів (MMA та МАК). Так, каталітична система $B_2O_3-P_2O_5-K_2O/SiO_2$ дає змогу отримувати метилметакрилат та метакрилову кислоту з виходом 40,0 % за селективності їх утворення 42,4 % та конверсії метилпропіонату 94,5 % за температури 653 К та часу контакту 12 с.

Висновки. На основі проведених експериментальних досліджень встановлено, що каталізатори на основі суміші оксидів бору та фосфору, промотовані основними оксидами, є активними у процесі конденсації метилпропіонату з формальдегідом з утворенням метилметакрилату та метакрилової кислоти. Встановлено, що оптимальним за виходом ненасичених продуктів промотором є оксид калію, а оптимальною температурою здійснення процесу конденсації є 653 К. Отримані результати будуть використані для подальшого розроблення каталізаторів процесу конденсації метилпропіонату з формальдегідом.

Література

1. Patent 7579406 US, Transparent thermoplastic resin compositions and process for preparing the same / Choi, Jeong-su (Daejeon, KR), Lee, Mi-young (Seoul, KR), Bahn, Hyong-min (Yeosu-si, KR) and others; assignee LG Chem, Ltd. (KR), № 206581; filing date: 18.08.2005; publication date: 25.08.2009.
2. Patent JP2009144009 JP, (Meth) acrylic coating material and coated material coated with the same / Sakamoto Yoshiko, Tsuchiya Nobuyuki, Makino Tomonori, Narimatsu Hiroshi; assignee: NIS-SHIN STEEL CO LTD, № JP2007000321315; filing date: 12.12.2007; publication date: 02.07.2009.

3. Patent 7655706 US, Polymethylmethacrylate bone cement / Kühn, Klaus-dieter (Marburg, DE), Vogt, Sebastian (Erfurt, DE); assignee: Heraeus Kulzer GmbH (Hanau, DE), № 447807; filing date: 06.06.2006; publication date: 02.02.2010.
4. Hadi, Y.S. Physical and mechanical properties of methyl methacrylate impregnated jaboron wood / Y.S. Hadi, I.S. Rahayu, S. Danu // Journal of the Indian Academy of Wood Science. – 2013. – № 10 (2). – С. 77-80.
5. Koubaa, A. Surface Properties of Methyl Methacrylate Hardened Hybrid Poplar Wood / A. Koubaa, W.-D. Ding, A. Chaala, H. Bouafif // Journal of Applied Polymer Science. – 2012. – № 123. – С. 1428-1436.
6. Roman-Aguirre M. Elucidating the graft copolymerization of methyl methacrylate onto wood-fiber / M. Roman-Aguirre, A. Marquez-Lucero, E.A. Zaragoza-Contreras // Carbohydrate Polymers. – 2004. – № 55. – С. 201-210.
7. Wittcoff, H.A. Industrial organic chemicals. Second edition / H.A. Wittcoff, B.G. Reuben, J.S. Plotkin // John Wiley & Sons, 2004. – С. 188-193.
8. Nagai, K. New developments in the production of methyl methacrylate / Koichi Nagai // Applied Catalysis A: General. – 2001. – Vol. 221 (1-2). – С. 367-377.
9. Ai, M. Formation of methyl methacrylate by condensation of methyl propionate with formaldehyde over silica-supported cesium hydroxide catalysts / Mamoru Ai // Applied Catalysis A: General. – 2005. – № 288. – С. 211-215.
10. Patent 7053147 US, Production of unsaturated acids or esters thereof / Samuel David Jackson, David William Johnson, John David Scott and others; assignee: Lucite International UK Limited (GB), № 346191; filing date: 17.01.2003; publication date: 30.05.2006.
11. Patent 4677225 US, Process for the production of acrylic acid or methacrylic acid / Niizuma, Hiroshi (Aichi, JP), Miki, Toshiro (Tokyo, JP), Kojima, Shiro (Aichi, JP) and others; assignee: Toagosei Chemical Industry Co., Ltd. (Tokyo, JP), № 736621; filing date: 21.05.1985; publication date: 30.06.1987.
12. Nebesnyi, R. Acrylic acid obtaining by acetic acid catalytic condensation with formaldehyde / R. Nebesnyi, V. Ivasiv, Y. Dmytruk, N. Lapychak // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2013. – № 6/6(66). – С. 40-42.
13. Небесний, Р.В. Метакрилова кислота. Одержання конденсацією пропіонової кислоти з формальдегідом у газовій фазі / Р.В. Небесний, В.В. Івасів, В.М. Жизневський, З.Г. Піх // Хімічна промисловість України : наук.-виробн. журнал. – 2012. – № 1. – С. 3-6.
14. Li, B. Synthesis of methyl methacrylate by aldol condensation of methyl propionate with formaldehyde over acid-base bifunctional catalysts / B. Li, R. Yan, L. Wang, Y. Diao, Z. Li, S. Zhang // Catalysis Letter. – 2013. – Vol. 143, Issue 8. – С. 829-838.
15. Ding, S. Condensation of methyl propionate with formaldehyde to methyl methacrylate over Cs-Zr-Mg/SiO₂ catalysts / S. Ding, L. Wang, R. Yan, Y. Diao, Z. Li, S. Zhang, S. Wang // Advanced Materials Research. – 2012. – № 396-398. – С. 719-723.

Небесная Ю.В., Ивасив В.В., Небесный Р.В., Лыпычак Н.И. Промоти-рование основными оксидами $B_2O_3-P_2O_5/SiO_2$ каталізатора процесса совместного получения метилметакрилата и метакриловой кислоты

Исследован процесс совместного получения метилметакрилата и метакриловой кислоты альдольной конденсацией метилпропионата с формальдегидом в газовой фазе на твердых каталізаторах. Установлено влияние промотирования каталізатора на основе оксидов бора и фосфора оксидами щелочных металлов и кальция, а также влияние температуры на конверсию метилпропионата, селективность образования и выход метилметакрилата и метакриловой кислоты. Определены оптимальный каталізатор и оптимальная температура осуществления процесса газофазной конденсации метилпропионата с формальдегидом.

Небесная Ю.В., Ивасив В.В., Небесный Р.В., Лыпычак Н.И. Промоти-рование основными оксидами $B_2O_3-P_2O_5/SiO_2$ каталізатора процесса совместного получения метилметакрилата и метакриловой кислоты

Исследован процесс совместного получения метилметакрилата и метакриловой кислоты альдольной конденсацией метилпропионата с формальдегидом в газовой фазе на твердых каталізаторах. Установлено влияние промотирования каталізатора на основе оксидов бора и фосфора оксидами щелочных металлов и кальция, а также влияние температуры на конверсию метилпропионата, селективность образования и выход метилметакрилата и метакриловой кислоты. Определены оптимальный каталізатор и оптимальная температура осуществления процесса газофазной конденсации метилпропионата с формальдегидом.

Ключевые слова: метилметакрилат, метакриловая кислота, альдольная конденса-ция, каталізатор, акрилатные мономеры, метилпропионат, формальдегид.

Небесна Ю.В., Івасив В.В., Небесний Р.В., Лыпычак Н.И. Promoting Catalyst for the Process of Compatible Obtaining of Methyl Methacrylate and Methacrylic Acid by the Basic Oxides of the $B_2O_3-P_2O_5/SiO_2$

The process of simultaneous obtaining of methyl methacrylate and methacrylic acid by methyl propionate aldol condensation with formaldehyde in the gas phase over the solid catalysts has been investigated. The effect of promoting of the catalyst based on oxides of boron and phosphorus with alkali metals oxides and calcium oxide and the effect of temperature on methyl propionate conversion, selectivity and yield of methyl methacrylate and methacrylic acid have been determined. The optimum catalyst and the optimum temperature of the gas phase condensation process of methyl propionate with formaldehyde have been found.

Keywords: methyl methacrylate, methacrylic acid, aldol condensation, catalyst, acrylic monomers, methyl propionate, formaldehyde.

УДК 542.61:502.75:615.322:66.061.34

Аспір. І.В. Павлюк¹;

доц. Н.С. Стадницька¹, канд. хім. наук; д-р І. Ясіцка-Місяк²;
проф. П.П. Вечорек², д-р габ.; проф. В.П. Новіков¹, д-р хім. наук

ОПТИМІЗАЦІЯ ПРОЦЕСУ ВИКОРИСТАННЯ ЛІКАРСЬКОЇ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ

Після екстракції 96 %-м етанолом у відпрацьованій сировині шишок хмелю, трави материнки, плодів моркви дикої залишається від 82 до 87 % поліфенольних речовин, від 56 до 81 % флавоноїдів, від 78 до 80 % амінокислот, але залишкова частка ефірних олій є незначною. Ці дані свідчать про доцільність повторного використання шротів з метою отримання додаткових продуктів. Виявлено, що оптимальним екстрагентом для неподрібненої сировини шроту шишок хмелю обрано 70 %-й етанол, а оптимальний час екстракції становить 24 год. Запропоновані шляхи використання ЛРС дають змогу розширити кількість продуктів, отриманих з одного виду рослин, що призведе до економії сировини, підвищення рентабельності використання природних ресурсів, дасть змогу сприятливо впливати на навколишнє середовище щодо зменшення нагромадження багатотоннажних рослинних відходів.

Ключові слова: шрот, БАР, шишки хмелю, трава материнки, плоди моркви дикої, оптимальні параметри, екстракція.

Вступ. Утворення відходів є однією з основних проблем людства та вимагає постійних розробок у сфері пошуку шляхів створення ресурсозберігаючих технологій.

Прогресуюче нагромадження відходів призводить до появи величезної кількості звалищ і полігонів для їхнього зберігання. Ситуація, яка склалася з утворенням, використанням і захороненням відходів, призводить до значних втрат природних ресурсів, виникнення незворотних процесів забруднення навколишнього середовища і завдає реальної загрози здоров'ю населення Органічна речовина, що міститься у твердих побутових відходах, утворює складний за хімічним складом фільтрат. Проникнення фільтрату в ґрунт і ґрунтові води призводить до забруднення, яке поширюється на значні відстані від полігону [1]. Проблему відходів та токсичного забруднення ними навколишнього середовища віднесено Організацією економічного співробітництва і розвитку (ОЕСР) до однієї з визначальних екологічних проблем людства через потенційні руйнівні ефекти відходів. Її вирішення здійснюється шляхом застосування "найкращої з доступних технологій", що містить: застосування маловідходних техноло-

гій, використання менш шкідливих речовин, відновлення та перероблення відходів та ін. Одночасно самі відходи містять корисні компоненти. У сучасній економічній системі мають бути переглянуті пріоритети у сфері природокористування, зберігання ресурсів, утилізації відходів і вторинного використання. Акцент робиться на зміні технологічного процесу й продукції з тим, щоб звести до мінімуму загальне утворення відходів [2,3].

Постановка проблеми. Одним з багатотоннажних джерел відходів лікарської рослинної сировини є виробництво фітопрепаратів. У відходах фітохімічних виробництв консервується частина ресурсного потенціалу. У зв'язку з недостатнім виснаженням сировини за різними групами діючих речовин залишається від 30 до 80 % цінних біологічно активних речовин (БАР). На наш погляд, вивчення використання промислових відходів фітохімічних виробництв є перспективним з погляду отримання додаткових джерел БАР. Комплексне перероблення дасть змогу здешевити продукцію завдяки розділенню затрат на кілька препаратів, що зробить виробництво більш рентабельним і дасть змогу раціонально використовувати рослинні ресурси та зменшить негативний вплив на навколишнє середовище. Важливість вирішення цього питання визначається як економічними, так і екологічними факторами [4].

Мета роботи – вивчення хімічного складу шротів та вибір оптимальних параметрів для вторинної екстракції БАР.

Виклад основного матеріалу. Об'єктом нашого дослідження обрано відходи виробництва фітопрепаратів, такі як шишки хмелю, трава материнки та плоди моркви дикої. Для підтвердження доцільності використання шротів проаналізовано залишкову кількість БАР після первинної екстракції, а саме визначено вміст суми поліфенольних сполук, флавоноїдів, амінокислот та ефірних олій. Для досягнення поставленого завдання використано спектрофотометричний метод. Оптичну густину вимірювали в кюветі з товщиною шару 10 мм на спектрофотометрі Cary Varian за певної довжини хвилі. Вміст у шроті суми поліфенольних сполук визначали за методикою з реактивом Фоліна-Чокальтеу в перерахунку на галову кислоту за довжини хвилі 270 нм [5]. Суму флавоноїдів визначали за реакцією комплексоутворення з алюмінію хлоридом за довжини хвилі від 360 до 415 нм, та суми амінокислот в перерахунку на лейцин за 573 нм. Вміст ефірних олій визначали методом гідродистиляції за методикою ДФУ [6]. Результати представлено на рис. 1-4.

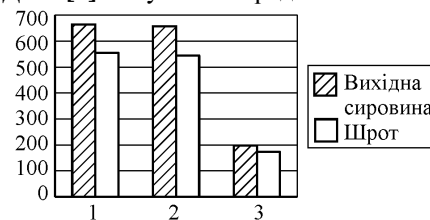


Рис. 1. Вміст поліфенольних сполук, мг/г: 1) шишки хмелю; 2) трава материнки; 3) плоди моркви дикої

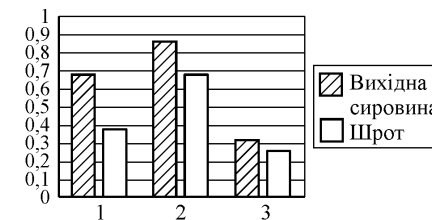


Рис. 2. Вміст суми флавоноїдів, %: 1) шишки хмелю; 2) трава материнки; 3) плоди моркви дикої

¹ НУ "Львівська політехніка";

² Національний Опольський університет (Польща)