

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ДИАМЕТРОМ 15–50 НМ ИЗ ЛАТЕКСНЫХ ЧАСТИЦ СУБМИКРОМЕТРОВОГО РАЗМЕРА

© Б. Б. Троицкий, А. А. Локтева, Ю. Е. Беганцова,
М. А. Новикова, А. Н. Конев, И. Л. Федюшкин

Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН, Нижний Новгород
E-mail: troitski@iomc.ras.ru

Поступила в Редакцию 1 февраля 2019 г.
После доработки 25 марта 2019 г.
Принята к публикации 24 мая 2019 г.

*Разработан метод получения наночастиц полиметилметакрилата размером 15–50 нм из более крупных 200–300 нм латексных частиц полимера, полученных методом безэмульгаторной эмульсионной полимеризации. Методом динамического рассеяния света определены гидродинамические радиусы макромолекул в смесях *t*-BuOH (85 об%) — H₂O (15 об%) при 30°C и *i*-PrOH (80 об%) — H₂O (20 об%) при 25°C: $R_h = 5.94 \cdot 10^{-2} M_w^{0.3733}$ ($R^2 = 0.9525$) и $R_h = 2.12 \cdot 10^{-2} M_w^{0.4641}$ ($R^2 = 0.9673$).*

Ключевые слова: латексные частицы; полиметилметакрилат; 2-пропанол; трет-бутанол; наночастицы

DOI: 10.1134/S0044461819070089

Разработке методов синтеза полимерных наночастиц размерами менее 50 нм уделяется повышенное внимание, так как данные наночастицы находят все возрастающее практическое применение при получении покрытий, адгезивов, наноконтейнеров лекарственных препаратов, темплатов при получении более сложных наночастиц [1, 2]. При эмульсионной полимеризации различных мономеров, проводимой в промышленных масштабах, получают полимерные латексы с размером частиц более 100 нм. Микроэмульсионная полимеризация [3, 4] и полунепрерывная эмульсионная полимеризация [5] позволяют получать полимерные частицы размером менее 50 нм в водных средах. Эти методы, однако, имеют ряд недостатков, одним из которых является использование большого количества поверхностно-активного вещества (ПАВ ≥ 1 мас%), необходимого для повышения агрегативной устойчивости латексов. Большая

концентрация ПАВ в латексе ухудшает свойства изделий, например, покрытия обладают пониженной водостойкостью. Очистка латекса от ПАВ, как правило, является трудоемкой процедурой. Безэмульгаторная эмульсионная полимеризация (БЭП) является экологически чистым методом синтеза водных дисперсий полимеров с практически монодисперсным распределением латексных частиц по размерам [6–8]. Однако образующиеся полимерные частицы имеют субмикрометровые или микрометровые размеры [6–8], поэтому актуальным является разработка простого и доступного метода получения полимерных наночастиц размером 15–50 нм в отсутствие ПАВ.

В данном исследовании мы разработали метод получения наночастиц полиметилметакрилата (ПММА) из латексных частиц субмикрометрового размера, синтезированных методом БЭП.

Экспериментальная часть

В работе использовали следующие исходные вещества. Метилметакрилат (ММА) ($\geq 99\%$), персульфат калия $K_2S_2O_8$ (99%) были приобретены у Sigma-Aldrich. Мономер очищали от ингибитора перегонкой в вакууме. Стандартные узкодисперсные по молекулярной массе образцы ПММА M_w (средневесовая молекулярная масса) = 173.0 кДа (индекс полидисперсности $PDI = 1.05$), $M_w = 361.0$ кДа ($PDI = 1.05$), $M_w = 603.0$ кДа ($PDI = 1.05$), $M_w = 790.0$ кДа ($PDI = 1.05$) приобретены у Sigma-Aldrich. Более низкие по молекулярной массе образцы ПММА получали регулируемой радикальной полимеризацией мономера (метод RAFT) в блоке в запаянных ампулах с использованием в качестве передатчика цепи 2-циано-2-пропилдодецилтретиокарбоната, в качестве инициатора — динитрилазоизомасляной кислоты (ДАК). Температура полимеризации $80^\circ C$, время — 4 ч. 2-Циано-2-пропилдодецилтретиокарбонат синтезировали по методике, описанной в [9]. Молекулярные массы ПММА: $M_w = 33.0$ кДа ($PDI = 1.1$), $M_w = 43.0$ кДа ($PDI = 1.1$), $M_w = 81.8$ кДа ($PDI = 1.2$), $M_w = 90.2$ кДа ($PDI = 1.2$).

2-Пропанол (*i*-PrOH, 99%), *трет*-бутанол (*t*-BuOH, 99%) были приобретены у Acros Organics. Воду получали на установке дистиллятор мембранный ДМ-1/БК Оптима. Удельное сопротивление воды $14 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$.

Эмульсионную полимеризацию (БЭП) ММА проводили в трехгорлой стеклянной колбе емкостью 50 мл с нагревательной рубашкой для контроля температуры полимеризации. Колбу снабжали мешалкой, обратным холодильником и входным отверстием для аргона. Полимеризацию проводили следующим образом: 28.0 мл воды, 2.0 мл мономера загружали в колбу при перемешивании и продували аргоном. По истечении не менее 30 мин температуру устанавливали $80 \pm 0.5^\circ C$ и введением 20.0 мг $K_2S_2O_8$, растворенного в 2.0 мл дегазированной воды, вызывали полимеризацию. Повторное нагревание до $80^\circ C$ после инъекции раствора инициатора происходило в течение менее 1 мин. Через 6 ч полимеризацию прекращали. Степень превращения мономера в полимер составляла не менее 95.0%.

Распределение по молекулярной массе ПММА измеряли с помощью гелипроникающей хроматографии (хроматограф фирмы Knauer Smartline), в качестве подвижной фазы при $40^\circ C$ использовали тетрагидрофуран. GPC оснащен колонками Phenogel Phenomenex 5u (300×7.8 мм), заполненными гелем из полистирола с размерами пор 104, 105 Å, детектор — реф-

рактометр. Молекулярные массы определяли путем калибровки с использованием стандартов полистирола с узким молекулярно-массовым распределением с молекулярными массами от $2.7 \cdot 10^2$ до $2.57 \cdot 10^6$.

Размер частиц полимерных латексов и наночастиц анализировали путем динамического рассеяния света (ДРС) на приборе NanoBrook Omni (Brookhaven Instruments, США) с твердотельным лазером (660 нм). Эксперименты с ДРС проводили с углом измерения 90° . Анализатор сигналов использовался в мультимодальном режиме. Точность поддержания температуры кюветы с суспензией наночастиц $\pm 0.1^\circ C$.

Обсуждение результатов

Латексы ПММА получали методом БЭП ММА при соотношении мономер–вода 1:15 или 1:10 с концентрацией $K_2S_2O_8$ 0.07 мас%, при температуре полимеризации $80 \pm 0.5^\circ C$. Синтезированные латексы содержали ~6.2 (объемное соотношение мономер–вода 1:15) или ~9.3 мас% полимера (объемное соотношение мономер–вода 1:10). Если полученные латексы нагреть до $25.0^\circ C$ и разбавить *i*-PrOH или нагреть до $30^\circ C$ и разбавить *t*-BuOH (соотношение компонентов в жидкой фазе 80 об% *i*-PrOH и 20 об% H_2O или 85 об% *t*-BuOH и 15 об% H_2O) до концентрации полимера 1.0–2.5 мас%, то латексы за короткий промежуток времени (5–20 мин) превращаются в прозрачные бесцветные растворы.

Средний размер полученных латексных частиц ПММА в воде, определенный методом ДРС, равен 285 нм (рис. 1, кривая 3), молекулярная масса полимера $M_w = 413.7$ кДа, $M_n = 190.7$ кДа, $PDI = 2.17$. Средний размер наночастиц 1.0 мас% ПММА в смеси 80.0 об% *i*-PrOH и 20.0 об% H_2O при $25^\circ C$ равен 20 нм, а средний размер наночастиц 2.5 мас% ПММА в этой же смеси равен 43 нм (рис. 1). Если концентрацию ПММА увеличить до ≥ 3.5 мас%, то размер частиц сильно увеличивается и переходит в субмикрометровую область.

Средний размер наночастиц 1.0 мас%-ного раствора ПММА в смеси 85.0 об% *t*-BuOH и 15.0 об% H_2O при $30^\circ C$ равен 15 нм, 2.0 мас%-ного раствора ПММА — 20 нм, 2.5 мас%-ного раствора ПММА — 33 нм, средний размер частиц исходного латекса в воде — 285 нм (рис. 2).

Таким образом, латекс ПММА, полученный методом БЭП, имеет узкое распределение частиц по размерам — 285 ± 2 нм. Подобные полимерные латексы с узким распределением шарообразных частиц по размерам широко используются для получения

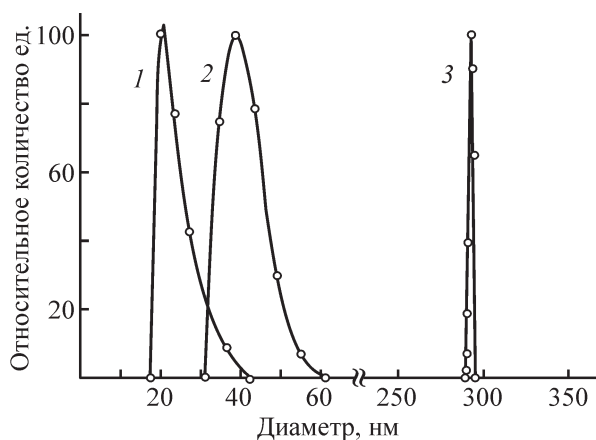


Рис. 1. Зависимость размера частиц ПММА от концентрации полимера и состава жидкой фазы (об%) *i*-PrOH–H₂O при 25.0°C.

1 — 1.0 мас% ПММА в 80.0–20.0, 2 — 2.5 мас% ПММА в 80.0–20.0, 3 — 0.1 мас% в H₂O.

коллоидных кристаллов [10]. Субмикрометровые частицы латекса ПММА быстро (5.0–20.0 мин) превращаются в наночастицы размером 15–43 нм в смесях 80.0 об% *i*-PrOH–20.0 об% H₂O при 25°C или 85.0 об% *t*-BuOH–15.0 об% H₂O при 30°C (концентрация полимера 1.0–2.5 мас%). Данные наночастицы имеют широкое распределение по размерам: 20 ± 5 нм (рис. 1, кривая 1), 43 ± 7 нм (рис. 1, кривая 2), 33 ± 5 нм (рис. 2, кривая 3). Вероятно, это связано с тем, что наночастицы состоят из разного количества макромолекул с разной молекулярной массой, так как исходный полимер имеет широкий индекс

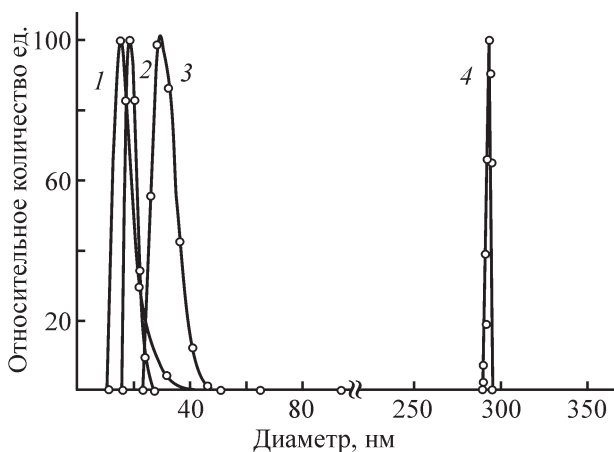


Рис. 2. Зависимость размера частиц ПММА от концентрации полимера и состава жидкой фазы (об%) *t*-BuOH–H₂O при 30.0°C.

1 — 1.0 мас% ПММА в 85.0–5.0, 2 — 2.0 мас% ПММА в 85.0–15.0, 3 — 2.5 мас% ПММА в 85.0–15.0, 4 — 0.1 мас% в H₂O.

полидисперсности — PDI = 2.17. Размер наночастиц увеличивается с ростом концентрации полимера в растворе, что, вероятно, связано с дальнейшим объединением макромолекул в более крупные частицы.

Необходимо отметить, что другие низкомолекулярные спирты — метанол, этанол, этиленгликоль, также смешивающиеся с водой в любых соотношениях, не образуют смесей с водой, растворяющих латексные частицы ПММА до наночастиц при 30°C в течение 6 ч. Полученные экспериментальные данные могут быть объяснены особенностями процесса растворения субмикрометровых латексных частиц ПММА в бинарных смесях низкомолекулярный спирт–вода. Смесей низших спиртов алифатического ряда с водой привлекают внимание исследователей, что связано прежде всего с практическим применением ПММА в качестве позитивного резиста в электронно-лучевой литографии. При облучении электронами высокомолекулярный полимер с молекулярной массой 950 кДа разрушает до молекулярной массы ~15 кДа. Сначала в качестве проявителя, удаляющего низкомолекулярную фракцию ПММА, использовали смесь изопропилового спирта с метилизобутилкетонном. Позднее было обнаружено, что изопропиловый спирт или этиловый спирт, содержащие несколько процентов воды, способны также растворять низкомолекулярный полимер. Установлено, что смесь этилового спирта (80 об%) с водой (20 об%) является одним из лучших экологически чистых, малотоксичных, доступных и дешевых проявителей ПММА в электронно-лучевой литографии [11].

Низшие алифатические спирты при температурах, близких к комнатной, не являются растворителями для ПММА. Высшая критическая температура растворения (ВКТР) для ПММА (48.0 кДа, $M_w/M_n = 1.8$, 3 мас%) в метаноле, этаноле, 1-пропанол, 2-пропанол, *трет*-бутаноле составляет 100, 77, 67, 67, 47°C соответственно [12]. Вода является абсолютным нерастворителем для полимера, т. е. даже при температуре начала термической деструкции ПММА (~300°C) полимер не растворяется в воде. ВКТР ПММА в водно-спиртовых смесях зависит от объемной доли спирта. В отличие от вышеуказанных значений значения ВКТР для ПММА с молекулярной массой 48.0 кДа, $M_w/M_n = 1.8$ и 3 мас% имеют минимум при 0.8 объемной доли ROH (0.2 объемной доли H₂O): 82°C — CH₃OH–H₂O, 35°C — C₂H₅OH–H₂O, 10°C — C₃H₇OH–H₂O, 5°C — *i*-C₃H₇OH–H₂O, 6°C — (CH₃)₃COH–H₂O [12]. ВКТР ПММА в водно-спиртовых смесях увеличивается с ростом молекулярной массы полимера. Например, для смесей *i*-C₃H₇OH–H₂O: 5°C — 48.0 кДа, 13°C —

337.0 кДа, 17°C — 439 кДа, 22°C — 830 кДа [12]. Наиболее эффективными синергическими смесями, имеющими минимальные значения ВКТР, являются *i*-PrOH (80 об%)–H₂O (20 об%) и *t*-BuOH (85 об%)–H₂O (15 об%) [12]. Используемый в данной работе ПММА имеет молекулярную массу $M_w = 413.7$ кДа, $M_n = 190.7$ кДа, PDI = 2.17, поэтому выбранные нами температуры растворения несколько выше ВКТР [12] и равны 25 и 30°C для смесей *i*-PrOH (80 об%)–H₂O (20 об%) и *t*-BuOH (85 об%)–H₂O (15 об%) соответственно. Если 2.0%-ный раствор наночастиц ПММА в *i*-PrOH (80 об%)–H₂O (20 об%) или в *t*-BuOH (85 об%)–H₂O (15 об%) оставить на ночь при температуре 17–18°C, то выпадает осадок полимера и происходит разделение фаз. Если осадок полимера нагреть до 25–30°C, то снова образуются наночастицы размером 15–43 нм. Следовательно, процесс образования осадка полимера из раствора наночастиц при температуре ниже или равной ВКТР и образования наночастиц из полимерного осадка при температуре выше критической является обратимым. В литературе отсутствуют данные о термодинамическом качестве синергических смесей низкомолекулярные спирты алифатического ряда–вода в качестве растворителей ПММА. На рис. 3 представлены зависимости гидродинамических радиусов R_h макромолекул ПММА от весовой молекулярной массы M_w в разных раствори-

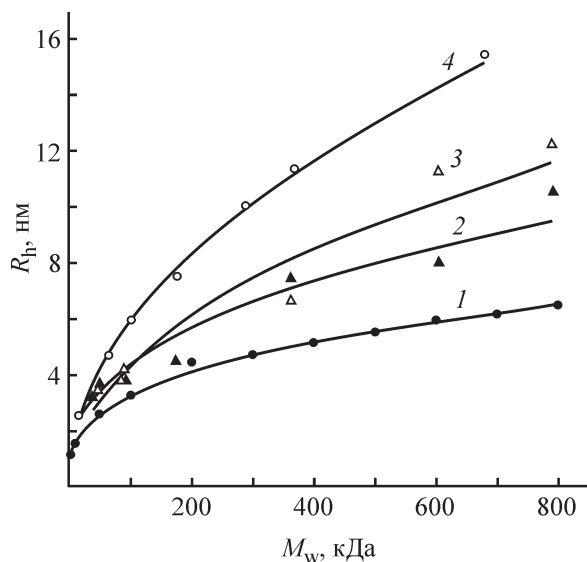


Рис. 3. Зависимость гидродинамических радиусов макромолекул ПММА от весовой молекулярной массы в растворителях.

1 — глобулы полимера без растворителя, 2 — смесь *t*-BuOH (85.0 об%)–H₂O (15.0 об%) при 30°C, 3 — смесь *i*-PrOH (80.0 об%)–H₂O (20.0 об%) при 25°C, 4 — BuCl при 34.5°C.

телях. Размеры макромолекул определяли методом ДРС.

Кривая 1 описывает зависимость R_h от M_w шарообразных глобул, не содержащих растворитель: $R_h = 6.84 \cdot 10^{-2} M_w^{0.3348}$ ($R^2 = 0.9993$). Гидродинамические радиусы глобул рассчитывали по выражению $R_h = [3M_w / (4\pi\rho N_A)]^{1/3}$ [13], где $\rho = 1.17$ г·см⁻³ (плотность ПММА), N_A — число Авогадро.

Кривые 2, 3 (рис. 3) отображают зависимость гидродинамического радиуса макромолекул в смесях растворителей от весовой молекулярной массы для образцов полимера с узким молекулярно-массовым распределением (PDI = 1.05–1.2). Концентрация полимера 0.5%. Кривые 2, 3 описываются выражениями: $R_h = 5.94 \cdot 10^{-2} M_w^{0.3733}$ ($R^2 = 0.9525$) и $R_h = 2.12 \cdot 10^{-2} M_w^{0.4641}$ ($R^2 = 0.9673$). Кривая 4 проведена по экспериментальным данным работы [14], в которой методом ДРС определялись зависимости коэффициента диффузии макромолекул ПММА от M_w и гидродинамического радиуса от коэффициента диффузии в Θ -растворителе хлористом бутиле при 34.5°C (Θ -температура). Кривая 4 описывается выражением $R_h = 2.08 \cdot 10^{-2} M_w^{0.4907}$ ($R^2 = 0.9988$).

Если сравнить кривые 1 и 4 (рис. 3), то видно, что отношение радиуса макромолекулярного клубка в Θ -растворителе к радиусу глобулы возрастает с увеличением M_w : 1.28 (10 кДа), 1.83 (100 кДа), 2.27 (400 кДа), 2.53 (800 кДа). Объем клубков в Θ -растворителе возрастает по сравнению с объемом глобул в несколько раз: $1.28^3 = 2.1$ (10 кДа), $1.83^3 = 6.13$ (100 кДа), 11.7 (400 кДа), 16.19 (800 кДа). Если сравнить кривые 1 и 2, кривые 1 и 3 (рис. 3), то отношение радиуса клубка к радиусу глобулы и объема клубка к объему глобулы в изученных растворителях значительно меньше, чем для Θ -растворителя (кривая 4): 1.35 (2.47) — 100 кДа, 1.427 (2.9) — 400 кДа (кривые 2 и 1), 1.37 (2.58) — 100 кДа, 1.64 (4.43) — 400 кДа (кривые 3 и 1). Видно, что макромолекулярный клубок в изученных растворителях содержит большой объем ПММА: от 40 (100 кДа) до 23 об% (400 кДа), поэтому подобные макромолекулярные клубки одновременно можно отнести и к глобулам, т. е. назвать их наночастицами. Вероятно, в данных растворителях энергия взаимодействия фрагментов макромолекул несколько больше энергии взаимодействия молекул растворителя с макромолекулами (показатели степенных функций меньше 0.5). В Θ -растворителе эти энергии взаимодействия сравниваются (показатель степенной функции ~0.5), т. е. изученные бинарные синергические смеси спирт–вода (каждый из компонентов является нерастворителем полимера) при данных температурных услови-

ях являются худшими растворителями ПММА, чем Θ -растворитель при Θ -температуре.

Интересно отметить, что наночастицы, образующиеся при растворении субмикрометровых латексных частиц ПММА с $M_w = 413.7$ кДа и широким PDI = 2.17 (рис. 1, 2), значительно больше по размеру 15–43 нм, чем наночастицы, полученные растворением образцов полимера с узким PDI = 1.05–1.2 (рис. 3, кривая 1). Возможно, это связано с большей концентрацией полимера в растворе и с объединением нескольких макромолекул в одну наночастицу. Механизм синергического действия бинарной смеси спирт–вода при растворении ПММА в настоящее время не известен [11, 12]. Можно предположить, что объединенные водородными связями молекулы спирта и воды более интенсивно взаимодействуют с полярными карбонильными группами, ослабляя диполь-дипольные взаимодействия фрагментов макромолекул. В то же время гидрофобные взаимодействия метильных групп спиртов с метильными группами полимера также уменьшают взаимодействия фрагментов макромолекул. Возможно, гидрофобные взаимодействия играют роль «смазки», уменьшая потенциальный барьер вращения и перемещения соседних фрагментов относительно друг друга. Суммарное действие полярных и гидрофобных взаимодействий проявляется в синергизме смесей спирт–вода при растворении ПММА.

Выводы

Разработан метод синтеза наночастиц полиметилметакрилата размером 15–50 нм с концентрацией 1.0–2.5 мас% в растворах *i*-PrOH (80 об%)–H₂O (20 об%) при температуре 25°C и в *t*-BuOH (85 об%)–H₂O (15 об%) при 30°C. Синтезированные методом безэмульгаторной эмульсионной полимеризации водные латексы, содержащие субмикрометровые частицы полиметилметакрилата, нагревали до 25–30°C и разбавляли спиртом (*i*-PrOH или *t*-BuOH) до оптимальных соотношений спирт–вода.

Методом динамического рассеяния света определены гидродинамические радиусы R_h макромолекул полимера в зависимости от M_w (PDI = 1.05–1.2): $R_h = 5.94 \cdot 10^{-2} M_w^{0.3733}$ ($R^2 = 0.9525$) — *t*-BuOH (85 об%)–H₂O (15 об%) при 30°C и $R_h = 2.12 \cdot 10^{-2} \times M_w^{0.4641}$ ($R^2 = 0.9673$) — *i*-PrOH (80 об%)–H₂O (20 об%) при 25°C.

Изученные бинарные синергические смеси спирт–вода (каждый из компонентов не является растворителем полимера) при данных температурных условиях являются худшими растворителями

полиметилметакрилата, чем Θ -растворитель хлористый бутил при Θ -температуре 34.5°C [$R_h = 2.08 \cdot 10^{-2} M_w^{0.4907}$ ($R^2 = 0.9988$)].

Можно предположить, что объединенные водородными связями молекулы спирта и воды более интенсивно взаимодействуют с полярными карбонильными группами, ослабляя диполь-дипольные взаимодействия фрагментов макромолекул. Гидрофобные взаимодействия метильных групп спиртов с метильными группами полимера играют роль «смазки», уменьшая потенциальный барьер вращения и перемещения соседних фрагментов относительно друг друга. Суммарное действие полярных и гидрофобных взаимодействий проявляется в синергизме смесей спирт–вода при растворении полиметилметакрилата.

Благодарности

Синтез 2-циано-2-пропилдодецилтретиокарбоната выполнен к.х.н. М. В. Арсеньевым.

Работа выполнена при поддержке ЦКП «Аналитический центр ИМХ РАН».

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках выполнения госзадания ИМХ РАН, тема 45.8 (рег. № AAAA-A16-116122110057-9).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Троицкий Борис Борисович, д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4964-200X>

Локтева Алёна Алексеевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9801-6235>

Беганцова Юлия Евгеньевна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1107-8041>

Конов Алексей Николаевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6857-732X>

Новикова Мария Александровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9254-4798>

Федюшкин Игорь Леонидович, д.х.н., член-корр. РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2664-2266>

Список литературы

- [1] Rao J. P., Geckeler K. E. // Prog. Polym. Sci. 2011. V. 36. N 7. P. 887–913.

- [2] Wang X., Feng J., Bai Y., Zhang Q., Yin Y. // Chem. Rev. 2016. V. 116. N 18. P. 10983–11060.
- [3] Antonietty M., Bremser W., Muschenborn C., Rosenauer C., Schupp B., Schmidt M. // Macromolecules. 1991. V. 24. N 25. P. 6636–6643.
- [4] Steytler D. C., Gurgel A., Ohly R., Jung M., Heenan R. K. // Langmuir. 2004. V. 20. N 9. P. 3509–3512.
- [5] Nunes J. S., Asua J. M. // Langmuir. 2012. V. 28. N 19. P. 7333–7342.
- [6] Goodall A. R., Wilkinson M. C., Hearn J. // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1977. V. 15. N 9. P. 2193–2218.
- [7] Tauer K., Deckwer R., Kuhn I., Schellenberg C. // Colloid Polym. Sci. 1999. V. 277. N 7. P. 607–626.
- [8] Dobrowolska M. E., Esch J. H., Koper G. J. M. // Langmuir. 2013. V. 29. N 3. P. 11724–11729.
- [9] Chong Y. K., Moad G., Rizzardo E., Than S. H. // Macromolecules. 2007. V. 40. P. 4446–4455.
- [10] Furumi S. // J. Mater. Chem. C. 2013. V. 1. N 22. P. 6003–6012.
- [11] Ocola L. E., Costales M., Gosztola D. J. // Nanotechnology. 2016. V. 27. N 3. P. 035302–035316.
- [12] Cowie J. M. G., Mohsin M. A., McEwen I. J. // Polymer. 1987. V. 28. P. 1569–1572.
- [13] Pomposo J. A., Perez-Baena I., Verso F. L., Moreno A. J., Arbe A., Colmenero J. // ACS MacroLetters. 2014. V. 3. N 8. P. 767–772.
- [14] Meer H.-U., Burchard W., Wunderlich W. // Colloid Polym. Sci. 1980. V. 258. N 6. P. 675–684.
-