

УДК 546.64–31.541.182.65:541.18.041

АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ ОКСИДА ИТТРИЯ

© 2000 г. Б. В. Еременко, М. Л. Малышева, Т. Н. Безуглая,
А. Н. Савицкая, И. С. Козлов, Л. Г. Богодист

Киевский университет им. Тараса Шевченко
252033 Киев, ул. Владимирская, 64

Поступила в редакцию 09.06.98 г.

Изучена устойчивость водных дисперсий оксида иттрия в широком диапазоне pH по отношению к электролитам зарядных типов 1 : 1, 2 : 1 и 1 : 2. Проведенный расчет потенциальных кривых взаимодействия частиц в приближении двух сфер одинакового размера показал, что в щелочной среде агрегативная устойчивость дисперсий обеспечивается электростатическими силами. В то же время в чистой воде, а также в присутствии соляной кислоты высокие величины порогов коагуляции электролитом зарядного типа 1 : 1 не могут быть описаны в рамках классической теории ДЛФО и связываются с наличием структурных сил, возникновение которых обусловлено сильной гидратацией поверхности.

В последнее время внимание исследователей все больше привлекает новый класс материалов – высоко- и ультрадисперсные порошки, которые используются при изготовлении нового поколения керамики на основе тугоплавких соединений типа нитридов, боридов, силицидов и т.д. Одним из самых важных этапов получения изделий из таких материалов является приготовление дисперсий, которые в качестве дисперской фазы содержат не только основное вещество, но и добавки оксидной природы, такие как оксиды алюминия, иттрия, церия. Эти оксиды служат активаторами процесса спекания заготовок изделий, которые получаются методами седиментационного набора массы или шликерного литья. Равномерное распределение частиц оксидов по основному веществу способствует минимизации количества активатора и помогает созданию высокодисперсной структуры керамики, что обеспечивает более высокие механические характеристики изделий [1, 2].

Равномерное распределение компонентов в заготовке возможно только тогда, когда в исходной дисперсии не происходит агрегации частиц одинаковой химической природы и гетерокоагуляции частиц разных компонентов. Рассмотрение этих процессов и управление ими возможно, если известна природа устойчивости дисперсий каждого из индивидуальных компонентов, которые присутствуют в сложной системе.

Коллоидно-химические свойства и природа устойчивости водных дисперсий многих оксидов, например алюминия, титана, железа, изучены достаточно хорошо. Однако коллоидно-химические свойства многих других оксидов, например оксида иттрия, до последнего времени оставались вне внимания исследователей, и их изучение только

начинается [3]. Изучению некоторых свойств водных дисперсий оксида иттрия и посвящена данная работа.

В работе использованы два образца оксида иттрия. Первый (оксид иттрия – 1) получен термическим разложением основного карбоната иттрия. Он содержал < (мас.) 0.02% Fe, Al, Ca, Mg, Cu и хранился в воздушно-сухом состоянии. По данным электронно-микроскопического исследования этот образец чрезвычайно полидисперсный и содержит частицы с размерами от 35 нм до 6 мкм. Средний размер частиц в водной суспензии в растворе олеата натрия, полученный методом лазерного рассеивания (Lazer Micron Sizer), составляет 5.5 мкм. Как обычно [4], первичные частички объединены в очень прочные агрегаты, которые в свою очередь объединены в менее прочные образования – агломераты. Удельная поверхность образца составляла 14 м²/г (метод тепловой десорбции азота).

Принимая во внимание хорошо известную роль протонов и ионов гидроксила в образовании поверхностного заряда оксидов, его величину измеряли методом быстрого потенциометрического титрования [5] дисперсий (1 г оксида на 40 мл воды) 0.02 н HCl или NaOH при непрерывном пропускании аргона. Для измерения электрохимического потенциала частиц использовали метод микроэлектрофореза в горизонтальной ячейке закрытого типа, которая была изготовлена из полиметилметакрилата. Измерения проводили на нижнем стационарном уровне при напряженности электрического поля не более 4 В/см. Большие агломераты частиц, которые оседали очень быстро, измельчали так, чтобы их можно было использовать при измерении (~2 мкм). Это достига-

лось интенсивным перемешиванием на магнитной мешалке в течение 15 мин. Но даже после такой обработки в большинстве случаев измерить электрофоретическую подвижность было невозможно вследствие очень быстрого оседания агрегатов и их налипания на внутренние стенки ячейки. Поэтому измерения были проведены только в 0.005 М NaOH в присутствии нитратов натрия (до 0.065 М) и кальция (до 10^{-4} М). Отмечалось большое расхождение в скоростях перемещения отдельных частиц, что связано с различным размером и строением агрегатов, за перемещением которых наблюдали. Поэтому величины ζ -потенциала, использованные при расчетах энергии электростатического взаимодействия частиц, представляли собой среднестатистическую величину из 20 измерений с доверительной вероятностью 0.95. Воспроизводимость измерений в параллельных опытах составляла 15–20%. ζ -потенциал рассчитывали по классическому уравнению Смолуховского, поскольку критерий поляризации двойного электрического слоя $Rel = \exp[(\psi_0/2 - 1)/\kappa a]$ в опытах всегда был значительно меньше единицы (ψ_0 – безразмерный потенциал слоя Штерна, κ – обратная эффективная толщина диффузной части двойного слоя, a – радиус частицы). Как известно [6], при $Rel \ll 1$ влиянием поляризации на электрохимический потенциал можно пренебречь.

Второй образец (оксид иттрия-2) получали из первого золь-гель методом. Для этого 11.3 г оксида (0.05 г-моля) растворяли в 300 мл 1 М соляной кислоты; pH раствора ≈ 5 . Затем к этому раствору, охлажденному в ледяной бане, по каплям добавляли 150 мл 2 М раствора едкого натра. Слегка опалесцирующий раствор за ночь стояния при комнатной температуре превращался в прозрачный гель. К гелю при перемешивании добавляли 500 мл дистиллированной воды; при этом выпадал объемный белый осадок, занимающий почти весь стакан. От избытка электролитов дисперсию очищали методом электродиализа при периодической смене воды в боковых камерах. По ходу очистки напряженность поля повышали от 2 до 30 В/см. За время очистки электропроводность дисперсии снизилась от 1.3×10^{-2} Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ до 1.2×10^{-5} Ом $^{-1}$ см $^{-1}$. Дисперсию разбавляли до концентрации 5 г/л и хранили в стеклянной посуде в течение 4 мес. По электронно-микроскопическим данным частицы представляют собой пластинки со средним размером около 300 нм. Согласно данным термогравиметрического анализа этот образец в области температуры от 120 до 500°C теряет 20% воды, что хорошо коррелирует со стехиометрическим составом гидроксида иттрия $Y(OH)_3$ (19.3% воды).

Заключение об агрегативной устойчивости водных дисперсий оксида иттрия (1 г твердой фазы на 100 мл раствора) делали на основе резуль-

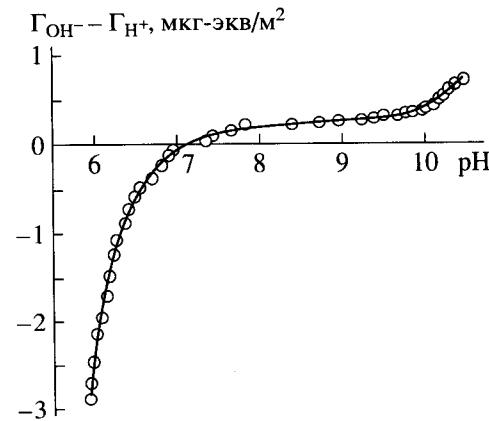


Рис. 1. Зависимость разности величин адсорбции ионов гидроксила и протонов от pH для оксида иттрия-1 в воде.

татов определения порогов коагуляции (ПК) электролитами. В широком диапазоне pH вели наблюдали за изменением светопропускания (ΔI) дисперсии через определенные промежутки времени с начала оседания в кювете фотоэлектролориметра высотой 5 и толщиной 1 см при различной концентрации электролита. Методика измерений подробно описана в [7]. За величину ПК принимали концентрацию электролита, превышение которой уже не приводило к дальнейшему увеличению величины (ΔI). pH дисперсий регулировали добавками HCl или NaOH.

Зависимость разницы величин адсорбции ионов гидроксила и протонов от pH для образца оксида иттрия-1 приведена на рис. 1. Резкий рост этой величины при уменьшении pH от 7 до 6 не типичен для оксидов и связан с растворимостью оксида иттрия в кислотах (кстати, полное растворение наблюдается при pH < 5.8 [3]). В щелочной области pH результаты измерений достаточно хорошо совпадают с аналогичными данными, полученными для оксида иттрия при использовании метода "титрования массой" [3]. Этот метод учитывает возможное растворение осадка. Согласие данных подтверждает нерастворимость оксида в водных растворах щелочей. Однаковость величин поглощения гидроксидов, найденных нами и в [3], позволяет предположить совпадение положения pH изоэлектрической точки образцов, а именно ~ 8.5 , что хорошо согласуется с результатами изучения устойчивости дисперсий, приведенными на рис. 2.

Как видно из рис. 2, в интервале pH 7.8–9.2 (т.е. по обе стороны от pH ИЭТ) дисперсии агрегативно неустойчивы. Это обстоятельство, а также установленное увеличение величин ПК электролитами разных зарядных типов при удалении от pH ИЭТ как в кислую, так и в щелочную обла-

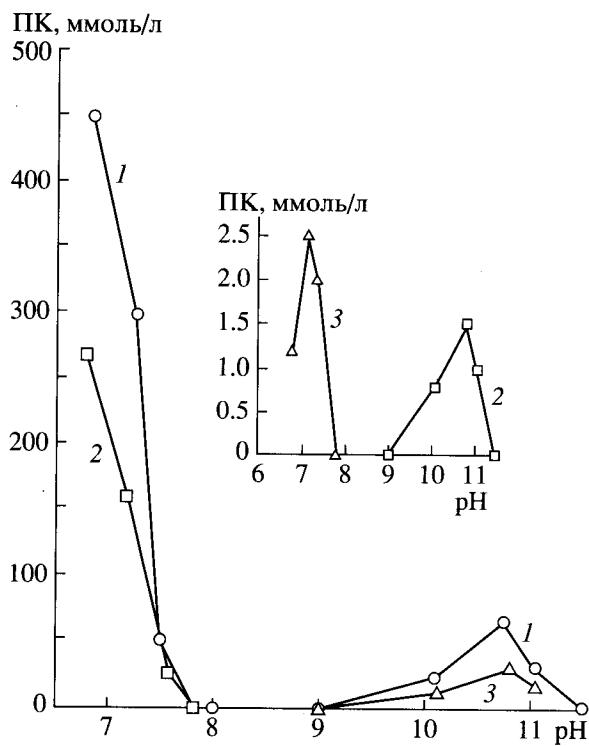


Рис. 2. Зависимость величин ПК от pH для дисперсий оксида иттрия-1 в растворах нитрата натрия (1), нитрата кальция (2) и сульфата натрия (3).

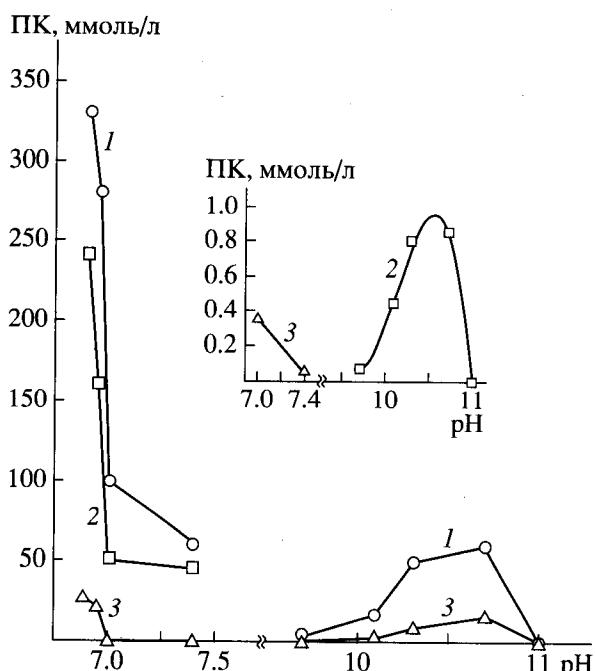


Рис. 3. Зависимость величин ПК от pH для дисперсий оксида иттрия-2 в растворах нитрата натрия (1), нитрата кальция (2) и сульфата натрия (3).

сти, позволяет допустить, что во всем исследованном интервале pH имеет место электростатическая стабилизация дисперсий оксида иттрия. С увеличением абсолютных величин плотности поверхностного заряда и соответствующего увеличения поверхностного потенциала устойчивость по отношению к электролитам возрастает. При этом ПК электролитами с двухзарядными противоионами (сульфат натрия в присутствии соляной кислоты, нитрат кальция в щелочной среде) намного (в десятки и даже в сотни раз) меньше, чем ПК электролитами с однозарядными противоионами (нитраты натрия и кальция в присутствии соляной кислоты, нитрат и сульфат натрия в щелочной среде), для которых величины ПК близки между собой. В то же время аномально высокие значения ПК электролитами с однозарядными противоионами в присутствии соляной кислоты (450 моль/л NaNO_3 на фоне первоначальных 100 моль/л HCl в 0.1 М растворе кислоты) позволяют сделать вывод, что электростатическая составляющая расклинивающего давления не единственный фактор, который обуславливает агрегативную устойчивость дисперсий оксида иттрия, по крайней мере в присутствии кислоты. Особенно характерно это для дисперсии оксида иттрия-2, где частицы более мелкие. В остальном дисперсии этого образца ведут себя подобным же образом (рис. 3), однако осадок, в отличие от первого образца, в условиях эксперимента полностью растворяется уже в 0.1 М соляной кислоте.

Для уточнения механизма стабилизации и агрегации мы провели анализ потенциальных кривых взаимодействия частиц оксида иттрия в приближении взаимодействия двух сфер одинакового радиуса α . Полную энергию взаимодействия находили как сумму молекулярной и электростатических составляющих

$$V(H) = V_A(H) + V_R(H). \quad (1)$$

Энергию притяжения рассчитывали по известному уравнению Гамакера

$$V_A = -\frac{A}{6} \left[\frac{2}{s^2 - 4} + \frac{2}{s^2} + \ln \frac{s^2 - 4}{s^2} \right]. \quad (2)$$

Здесь A – константа Гамакера, $s = \frac{2\alpha + H}{\alpha}$, где H – расстояние между поверхностями взаимодействующих частиц.

Энергию электростатического отталкивания для электролитов 1–1 зарядного типа рассчитывали по уравнению [8]

$$V_R(H) = \frac{\epsilon \alpha \phi_\delta^2}{2} \ln(1 + e^{-\kappa H}), \quad (3)$$

где ϵ – диэлектрическая постоянная дисперсионной среды, ϕ_δ – потенциал слоя Штерна, который,

как обычно, приравнивали измеренному ζ -потенциалу.

Сложную константу Гамакера для оксида иттрия рассчитывали по эмпирическому уравнению для оксидов [9]

$$A = 0.02n^{9.57}kT, \quad (4)$$

где n – показатель преломления, равный для оксида иттрия 1.91 [10], k – константа Больцмана, T – температура. Расчет для 20°C приводит к $A = 3.96 \times 10^{-20}$ Дж.

Учитывая полидисперсность размеров частиц в дисперсии (см. выше), расчеты энергии взаимодействия проводили для нескольких размеров – от 80 до 500 нм. Результаты одного из таких расчетов приведены на рис. 4. Видно, что в 0.01 М растворе NaOH, который обеспечивает наибольшую агрегативную устойчивость дисперсии в щелочной среде в условиях эксперимента, для частиц размером 80 нм существует дальний потенциальный минимум глубиной меньше 1 kT (рис. 4, кривая с индексом 0), что еще не может привести к агрегации частиц. Однако, как показывают расчеты, повышение размера частиц всего до 100 нм приводит к тому, что этот минимум углубляется до $\approx 2.5 kT$. Понятно, что такие и большие частицы агрегируют уже без добавления коагулирующего электролита. Таким образом, даже в наиболее агрегативно устойчивых дисперсиях в щелочной среде могут существовать как индивидуальные (с радиусом 80 нм и меньше) частицы, так и агрегаты (радиус первичных частиц ≥ 100 нм). При добавлении индифферентного электролита дальний минимум углубляется и смещается на более короткие расстояния, что включает в процесс агрегации частицы все меньших и меньших размеров. Так, уже при концентрации NaNO_3 25 ммоль/л даже для частиц радиусом $\alpha = 80$ нм глубина дальнего минимума достигает $\approx 3.5 kT$, и такие частицы уже могут образовывать агрегаты. При увеличении концентрации электролита одновременно с углублением дальнего минимума и вовлечением в процессы агрегации все меньших по размеру частиц уменьшается высота потенциального барьера, который исчезает при концентрации индифферентного электролита немногим больше 50 ммоль/л (рис. 4, кривая с индексом 50). Именно при такой концентрации электролита происходит изменение механизма коагуляции – от безбарьерной коагуляции в дальнем минимуме процесс переходит к барьерной коагуляции в близнем минимуме. Концентрация электролита, при которой исчезает потенциальный барьер, практически не зависит от размера частиц, и поэтому эту концентрацию можно считать порогом быстрой коагуляции. Принимая во внимание приближенность расчетов, возможная с точки зрения теории ДЛФО величина ПК (немного выше 50 ммоль/л) совпадает с экспериментально определенным по-

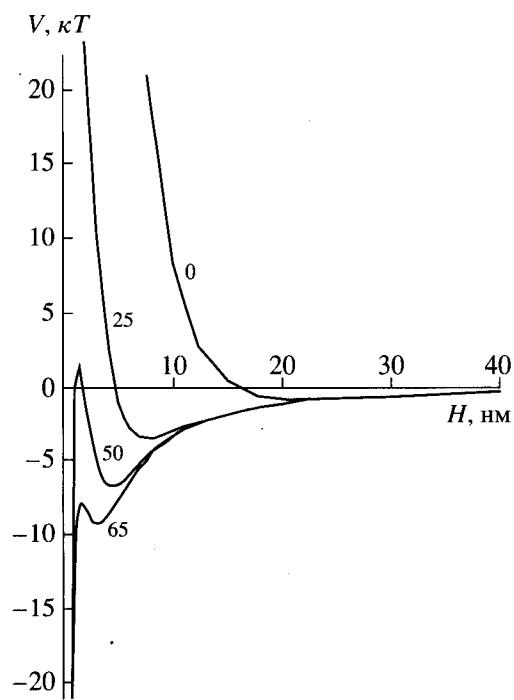


Рис. 4. Потенциальные кривые взаимодействия частиц оксида иттрия радиусом 80 нм в 0.01 М NaOH. Цифры на кривых – концентрация нитрата натрия, ммоль/л.

рогом коагуляции дисперсий оксида иттрия в этой среде. Поэтому можно считать, что в щелочной среде стабилизацию частиц, как это и предполагалось, обеспечивает только электростатическая составляющая расклинивающего давления. Отсутствие данных об электрокинетическом потенциале при коагулирующих концентрациях $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ не позволяет рассчитать потенциальные кривые в этом случае. Однако соотношение между величинами ПК для нитратов натрия и кальция (65 : 1.5) почти совпадает с соотношением, которое требуется по теории ДЛФО (64 : 1). Поэтому можно считать, что и результаты, полученные при коагуляции дисперсий электролитом 2 : 1 типа, подтверждают электростатический механизм стабилизации дисперсий в щелочной среде.

Совершенно иное поведение дисперсий наблюдается в присутствии соляной кислоты. И без расчетов понятно, что электростатическая составляющая расклинивающего давления не может обеспечить даже частичную устойчивость дисперсий при концентрациях нитрата натрия больших, чем 250–300 ммоль/л. Напомним, что измеренная величина ПК составляет 450 ммоль/л NaNO_3 на фоне 100 ммоль/л HCl , т.е. общая концентрация 1 : 1 электролита составляет 550 ммоль/л. Ионная сила раствора должна быть еще больше, поскольку часть протонов заменена появляющимися в системе при растворении оксида в кислоте трехзарядными ионами иттрия. При

таких концентрациях электролита классическая теория ДЛФО исключает наличие потенциального барьера на кривых парного взаимодействия частиц при сколько-нибудь разумных значениях константы Гамакера.

Другими словами, при добавлении электролита к таким дисперсиям коагуляция, как и обычно, начинается по безбарьерному механизму в дальней потенциальной яме. Повышение концентрации электролита приводит к снижению потенциального барьера, образованного с участием сил электростатического отталкивания. Его высота достигает нуля, очевидно, в области концентраций 1–1 зарядного электролита 50–100 ммол/л. Но и после превышения этой концентрации процесс коагуляции продолжает развиваться, что сопровождается наблюдаемым увеличением светопропускания, т.е. ростом скорости осаждения образующихся агрегатов. Таким образом становится ясным, что эти повышенные концентрации электролита необходимы для подавления действующих в дисперсии других, помимо электростатических, сил отталкивания.

Отметим, что повышение концентрации кислоты в системе приводит к уменьшению величин разницы светопропускания ΔI при коагуляции электролитами, т.е. к снижению скорости оседания частиц. Это может быть связано с уменьшением размера крупных частиц в дисперсии вследствие их частичного растворения, что приводит и к уменьшению размера образующихся агрегатов. Особенно характерно это для дисперсии оксида иттрия-2, где частицы более мелкие.

Аномально высокая устойчивость дисперсных систем по отношению к однозарядным противоионам наблюдалась и для некоторых других систем: кислых золей диоксида титана [11], диоксида циркония [12, 13], нейтральных и кислых дисперсий оксида алюминия [14], щелочных золей кремнезема [15], дисперсий диоксида титана [16, 17] и нитрида кремния [18]. Во всех этих случаях (кроме [11]) повышенную устойчивость дисперсий по отношению к электролитам авторы связывают с наличием структурных сил отталкивания, которые возникают при перекрывании развитых гидратных слоев, существующих на поверхности частиц дисперсной фазы. Присутствие таких слоев в некоторых случаях доказано экспериментально [8]. Для оксидов циркония и алюминия возникновение гидратных слоев связывают с образованием на поверхности полимерных форм аквагидроксикомплексов металлов, которые образуют нечто подобное гель-слою. В других случаях присутствие гидратных слоев связывается или с прямым взаимодействием молекул воды с поверхностью (кремнезем), или с гидратацией противоионов (диоксид титана).

В случае изучаемого нами оксида образование полимерных форм положительно заряженных аквагидроксикомплексов иттрия кажется маловероятным. В литературе мы не нашли никаких сведений о возможности их существования. Поэтому в качестве рабочей гипотезы мы предполагаем, что образование развитых гидратных слоев связано с прямой гидратацией поверхности частиц оксида иттрия вследствие высокой гидрофильности их поверхности, а также с растворимостью оксида иттрия в кислотах и, в определенной степени, в воде (растворимость оксида иттрия в воде составляет 0.018 г/л при 29°C [19]). Такое растворение происходит прежде всего по дефектным участкам структуры частиц, что приводит к "выщелачиванию" материала и образованию развитой пористой структуры поверхностного слоя, которая в силу своей гидрофильности может достаточно прочно удерживать воду, образуя развитый на определенную глубину гидратный слой.

Доказательство существования такого слоя дают электронные микрофотографии крупных частиц оксида иттрия-1 (рис. 5), на которых хорошо видно наличие особого приповерхностного слоя толщиной до 40 нм. Отметим, что такой слой (который можно классифицировать как гель-слой) наблюдается после обработки порошка как водой, так и 0.001 и 0.01 М растворами соляной кислоты. Менее развитый слой присутствует и в воздушно-сухом образце. После обработки 0.1 М кислотой этот слой на микрофотографиях уже не фиксируется. Следовательно, оксид иттрия может удерживать воду не только в приповерхностных порах, но и непосредственно у поверхности.

Это подтверждено методом ДТА, которым установлено, что образцы оксида иттрия-1, обработанные как водой, так и соляной кислотой вплоть до концентрации 0.01 М, теряют в интервале 120–500°C от 0.5 до 1% воды. Образец, обработанный 0.1 М кислотой, в этих же условиях теряет 0.3% воды, что связано с общим уменьшением площади поверхности образца в результате быстрого растворения мелких и уменьшения размера крупных частиц.

В то время как дисперсии оксида иттрия проявляют в кислой среде аномальное поведение по отношению к электролитам с однозарядными противоионами, величины ПК при добавлении электролита с двухзарядным противоионом (Na_2SO_4) не выходят за пределы величин, которые могут быть предсказаны теорией ДЛФО. Такое же поведение ионов SO_4^{2-} наблюдали и по отношению к дисперсиям оксидов алюминия и циркония в кислой среде [12–14]. Это связано с сильной специфической адсорбцией сульфат-ионов на положительно заряженной поверхности оксидов. Такая сильная адсорбция приводит кнейтрализации поверхностного заряда, уменьше-

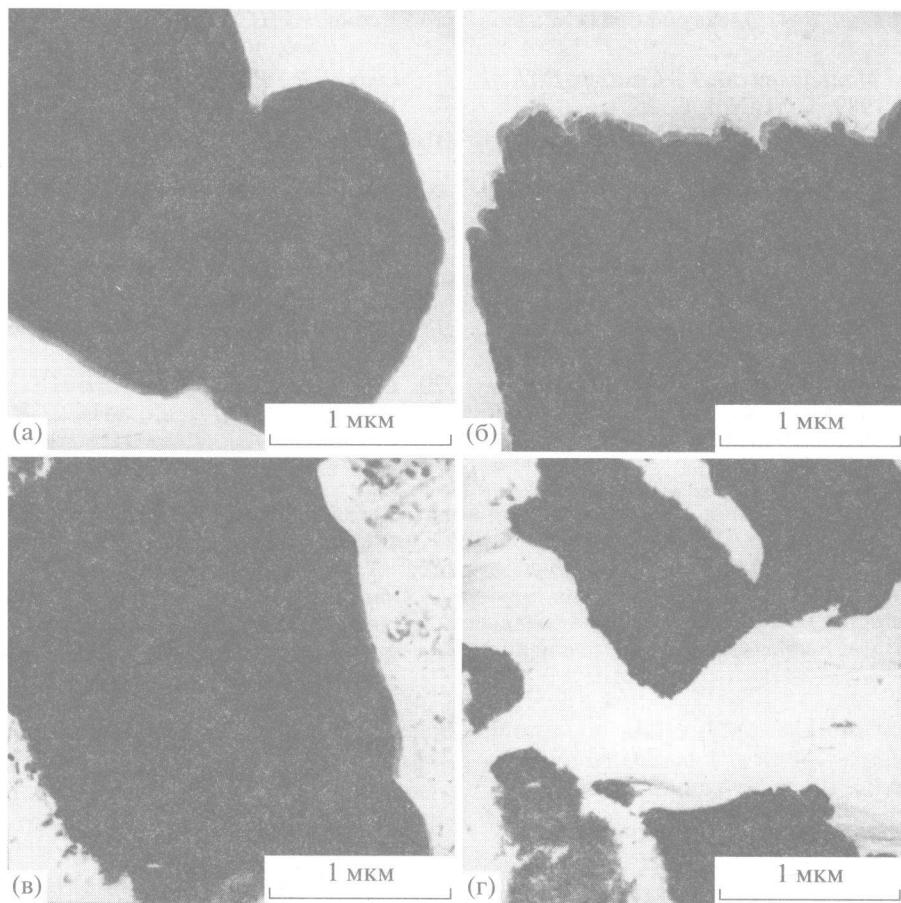


Рис. 5. Электронные микрофотографии частиц оксида иттрия-1 после суточной обработки водой (а) и соляной кислотой 10^{-3} (б), 10^{-2} (в) и 10^{-1} (г) М.

нию количества активных центров, которые отвечают за связывание молекул воды, и дегидратации поверхности. На электронных микрофотографиях образцов, обработанных коагулирующими концентрациями сульфата натрия (равно как и нитрата натрия) такого “гель-слоя” практически не фиксируется, что свидетельствует о его разрушении в процессе коагуляции.

Таким образом, поведение дисперсий оксида иттрия в щелочной среде обусловлено электростатической составляющей расклинивающего давления, а в воде и в присутствии соляной кислоты – дополнительным проявлением сил структурного отталкивания. Причины сильной гидратации поверхности в этих случаях пока окончательно не установлены.

Попытка регулировать устойчивость дисперсий оксида иттрия добавками водорастворимого полимера – полиоксиэтилена, как это делалось для дисперсий других материалов, не принесла результатов, поскольку, как было установлено, этот полимер не адсорбируется на поверхности частиц исследованных образцов. Отсутствие адсорбции этого водорастворимого полимера мо-

жет служить еще одним свидетельством наличия мощных гидратных оболочек на поверхности частиц образцов оксида иттрия, поскольку известно [20], что закрепление молекул полиоксиэтилена за счет Н-связей их атомов кислорода с OH-группами поверхности происходит даже через слои координационно-связанной с этими группами воды.

Авторы благодарят Фонд фундаментальных исследований Украины за финансовую поддержку работы (грант № 3.4/25).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Керамические инструментальные материалы (Под ред. Гнесина Г.Г.). Киев: Техника, 1991.
2. Физико-химия ультрадисперсных систем. Тез. Докл. 2-й Всесоюз. конф. Юрмала 17–21 октября 1989 г. Рига, 1989.
3. Sprycha R., Jablonski J., Matijevic E. // J. Colloid Interface Sci. 1992. V. 149. № 2. P. 561.
4. Ciftcioglu M., Akinc M., Burkhardt L. // Amer. Ceram. Soc. Bull. 1986. V. 65. № 12. P. 1591.
5. Parks G.A., de Bruyn P.L. // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. № 6. P. 967.

6. Духин С.С., Дерягин Б.В. Электрофорез. М.: Наука, 1976.
7. Еременко Б.В., Малышева М.Л., Самбур В.П. // Коллоид. журн. 1989. Т. 51. № 1. С. 25.
8. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985.
9. Buscall R. // Colloids Surf. A. 1993. V. 75. P. 269.
10. Вингелл А.Н., Винчелл Г. Оптические свойства искусственных минералов. М.: Мир, 1967.
11. Бобыренко Ю.Я. // Коллоид. журн. 1983. Т. 45. № 1. С. 150.
12. Назаров В.В., Доу Шэн Юань, Фролов Ю.Г. // Коллоид. журн. 1992. Т. 54. № 3. С. 119.
13. Горохова Е.В., Назаров В.В., Медведкова Н.Г. и др. // Коллоид. журн. 1993. Т. 55. № 1. С. 30.
14. Еременко Б.В., Малышева М.Л., Осипова И.И. и др. // Коллоид. журн. 1996. Т. 58. № 4. С. 460.
15. Ludwig P., Peschel G. // Progr. Colloid Polymer Sci. 1988. V. 77. P. 146.
16. Yotsumoto H., Yoon R.-H. // J. Colloid Interface Sci. 1993. V. 157. № 2. P. 426.
17. Mange F., Couchot P., Foissy A., Pierre A. // J. Colloid Interface Sci. 1993. V. 159. № 1. P. 58.
18. Еременко Б.В., Малышева М.Л., Осипова И.И. и др. // Коллоид. журн. 1997. Т. 59. № 1. С. 28.
19. Справочник по растворимости. Изд-во АН СССР: М.-Л., 1962. Т. 1. С. 39.
20. Платонов Б.Э., Братунец А.Г., Овчаренко Ф.Д., Полищук Т.А. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 259. № 6. С. 1403.