

УДК 674.812.02

КОМПОЗИЦИОННАЯ ФАНЕРА С ДОБАВКАМИ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ

В.А. ШАМАЕВ, *проф., ВГЛТУ, д-р техн. наук*⁽¹⁾,Д.А. ПАРИНОВ, *асп. ВГЛТУ*⁽¹⁾*drevstal@mail.ru, dmitryparinov@mail.ru*⁽¹⁾ Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова
394087 г.Воронеж, ул. Тимирязева, д. 8.

Исследован процесс активации гидрогеля нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) ультразвуком и импульсным магнитным полем. Добавки активированной НКЦ в фенолоформальдегидные карбамидоформальдегидные смолы увеличивают прочность клееного шва при склеивании древесины в 2 раза, при склеивании фанеры – в 1,5 раза. Если гидрогель НКЦ намагничивается с изменением pH с 7 до 4,5, он увеличивает прочность древесины в 1,8 раз при содержании гидрогеля НКЦ в древесине 15 %. Активированная нанокристаллическая целлюлоза проявляет свойства, присущие всем классическим наноматериалам, т.е. в момент фазового перехода образует активные центры, на которых отверждающийся состав образует более прочную кристаллическую решетку, в результате чего значительно увеличивается прочность твердой фазы. После введения в древесину гидрогеля НКЦ, прессования и сушки получают модифицированную древесину, имеющую прочность при сжатии вдоль волокон 120–130 МПа и степень уплотнения 15 % для березы и 25 % для осины, т.е. использование предложенного способа позволяет снизить степень уплотнения в 2 раза. Применение нанокристаллической целлюлозы в сочетании с магнитноимпульсным и ультразвуковым воздействием позволяет получить клееную модифицированную древесину, равнопрочную по всей длине и ширине. При этом предел прочности при скалывании вдоль волокон достигает 10,5 МПа, что в 2,5 раза выше, чем при склеивании известными способами. При активации НКЦ ультразвуком предел прочности по клеевому шву в сухом состоянии возрастает по сравнению с контрольным образцом на 16 %, а при добавочной обработке клееной фанеры ИМП на 23 %. Общее среднее увеличение прочности при содержании НКЦ до 2 % с последующей обработкой ультразвуком и ИМП составило 50 %.

Ключевые слова: прочность, наноматериалы, гель, фанера, склеивание, ультразвук, древесина, склеивание, импульсное магнитное поле.

В настоящее время все более остро ощущается дефицит древесины твердых лиственных пород при малом вовлечении в переработку древесины мягких лиственных пород [1, 2]. В то же время свойства древесины мягких лиственных пород можно существенно повысить до плотности 800–1200 кг/м³ методом химико-механического модифицирования.

Потребление древесины твердых лиственных пород в мире составляет 500 млн м³, в год из них на российский рынок приходится около 3,5 млн м³.

Вследствие того, что возобновление древесины твердых пород происходит в 7–10 раз медленнее, чем возобновление мягких пород, а их промышленные запасы остались только в заповедниках, в последнее время наметился и все более обостряется дефицит этого вида древесины.

Это привело к значительному ее удорожанию как в России, непосредственно располагающей ее запасами, так и в других странах, активно перерабатывающих данную древесину развитых стран Европы, Азии и

Америки, куда она завозится из развивающихся стран Африки и Южной Азии.

Технологические возможности производства модифицированной древесины позволяют получать конечный продукт с широким спектром декоративных, прочностных, физико-механических и эксплуатационных свойств, которые можно изменять в зависимости от требований потребителя или производителя. Наибольший экономический эффект прослеживается при модификации древесины низкосортных и малоценных пород древесины, таких как береза, осина, ольха, тополь, эвкалипт и др.

Сущность технологии заключается в пропитке с торца под давлением оцилиндрованной заготовки свежесрубленной древесины мягких лиственных пород различными модификаторами и последующей сушке под механическим давлением 0,4–0,5 МПа в стандартных сушильных камерах, оборудованных гидроцилиндрами.

Получаемый конечный продукт сохраняет уже имеющиеся свойства исходной древесины и приобретает технологически

задаваемый спектр новых качеств, например, повышенную твердость и низкую истираемость, плотность и прочность, био-лаго-огнестойкость, новые декоративные свойства.

Изделия из модифицированной древесины (паркет, окна, двери, строительные детали, лестницы) являются клееными. Существующие клеи не обеспечивают прочность клеевого шва, равную прочности самой модифицированной древесины. Этот эффект достигается за счет применения нанокристаллической целлюлозы, и, как следствие, увеличение прочности клеевого соединения способствует повышению эксплуатации клееных изделий, т.е. приблизится к сроку службы самой модифицированной древесины (50 лет).

Все более широкое применение в процессах деревообработки находят наноматериалы, в первую очередь наноцеллюлоза. Сама по себе наноцеллюлоза достаточно пассивный материал и наносвойства проявляются лишь после химической или физической активации. Химическая активация кислотами или щелочами происходит, например, в процессе варки древесины при получении бумаги. Физические методы активации наноцеллюлозы более предпочтительны, т.к. они не меняют свойства материалов, на которые воздействует НКЦ. К ним относится воздействие ультразвука, импульсного магнитного поля, сильного постоянного магнитного поля [3,4].

Ранее проводимые исследования показали, что нанофибриллярная и нанокристаллическая целлюлоза без активации при добавлении в клеевые составы незначительно увеличивают прочность древесностружечных плит, фанеры и других древесных материалов (в среднем на 4–6 %). Активированная нанокристаллическая целлюлоза проявляет свойства, присущие всем классическим наноматериалам, т.е. в момент фазового перехода образует активные центры, на которых отверждающийся состав образует более прочную кристаллическую решетку, в результате чего значительно увеличивается прочность твердой фазы. Так, при отвержде-

нии карбамидо- и фенолоформальдегидных смол в присутствии НКЦ вместо ортогональной кристаллической решетки образуется новая решетка, близкая к гексагональной.

В настоящей работе выдвинута гипотеза, что в условиях получения фанеры добавки НКЦ в карбамидомеламиноформальдегидную смолу увеличат прочность получаемого материала, в первую очередь за счет увеличения прочности клеевого шва. Поскольку в этом случае прочность клеевого шва может оказаться выше прочности березового шпона, пакет шпона усиливался базальтовой тканью.[3]

Методика получения модифицированной древесины

Для получения модифицированной древесины приготавливают пропиточный 30 %-ный водный раствор карбамида, содержащий форконденсат карбамидоформальдегидного олигомера (КФК), в который добавляют упрочнитель – 2 %-ный гидрогель наноцеллюлозы (НЦ) в количестве 15–18 % от массы КФК. Вода, используемая для приготовления раствора, активируется намагничиванием до анализа с окислительно-восстановительным потенциалом 800–900 Мв с $pH=2,5$.

Добавление в пропиточный раствор водного геля НЦ в указанном количестве, намагничивание воды до анализа обеспечивают получение модифицированной древесины требуемой прочности при сжатии вдоль волокон 120 – 130 МПа со степенью уплотнения для березы 15 %, для осины 25 %, то есть в два раза меньше, чем при модифицировании известным способом.

Введение водного геля НЦ увеличивает степень сшивки полимера с древесиной. За счет этого увеличивается жесткость и прочность модифицированной древесины.

Дополнительное намагничивание воды до анализа с окислительно-восстановительным потенциалом 800–900 Мв способствует активации водного геля НЦ, повышает степень полимеризации, что также способствует увеличению прочности модифицированной древесины.

Заготовки из древесины пропитывают полученным раствором с торца под давлением 0,4–0,5 МПа. После пропитки содержание карбамида в древесине составляет 15 % от массы сухой древесины, содержание КФК 1,5–2,4 % от массы сухой древесины, содержание НЦ 0,22–0,43 % от массы сухой древесины.

Далее заготовки высушивают при температуре 90 °С до влажности 10–15 %, после чего их прессуют поперек волокон под механическим давлением 5–0,6 МПа до степени уплотнения 15 % для березы и 25 % для осины и сушат в пресс-формах до влажности 4–5 %. Далее проводят термообработку при температуре 140 °С в течение трех часов.

Методика склеивания модифицированной древесины

Склеивание материалов находит применение во многих областях техники. В промышленности массивную древесину склеивают по длине, ширине и толщине, в результате чего получается клееная продукция определенного назначения с различными прочностными характеристиками [5,6].

С недавнего времени в России освоено производство наноцеллюлозы, которая способствует увеличению прочности бумаги в 10 раз. Использование нанодобавок позволяет получать материалы с улучшенными свойствами.

Для проведения испытаний образцы изготавливали из модифицированной древесины марки «Дестам» [3]. Количество образцов для каждого испытания должно быть не менее 5 шт. Точность и качество изготовления образцов должны соответствовать требованиям ГОСТ 16483.0–78. Образцы с видимыми пороками древесины по ГОСТ 2140-81 и дефектами склеивания испытаниям не подлежат.

В качестве клеев использовали карбамидоформальдегидную смолу ПКП-52 (холодного способа склеивания) и фенолоформальдегидную смолу СФЖ-3014 (горячего способа склеивания). Выбор данных смол основан на рассмотрении влияния добавки наноцеллюлозы на прочность клеевого шва при

использовании 2-х различных видов смол и способов их склеивания.

Так, при использовании карбамидоформальдегидной смолы ПКП-52 в нее добавляли необходимое количество наноцеллюлозы, тщательно все перемешивали и обрабатывали ультразвуком в течение 5 мин. Далее в полученный состав добавляли отвердитель – щавелевую кислоту в количестве 4 % [7,8].

При использовании фенолоформальдегидной смолы СФЖ-3014, кроме добавки наноцеллюлозы, использовали ПАВ (дрезинат калия) в количестве 6 % (для избежания расслоения), все тщательно перемешивали и обрабатывали ультразвуком в течение 5 мин.

Для определения влияния и необходимого количества наноцеллюлозы на прочность клеевого соединения образцов модифицированной древесины ее вводили в смолу перед началом обработки ультразвуком (УЗ) и импульсным магнитным полем (ИМП) в количестве 4, 8 и 12 %. Исходя из ряда проведенных экспериментов установили, что количество вводимой наноцеллюлозы в размере 8 % является достаточным для получения прочного клеевого соединения. Введение большего количества наноцеллюлозы существенного влияния на прочность при скалывании не оказывает.

После того как образцы и клеи были подготовлены, осуществляли процесс склеивания из расчета 150 г на 1 м² поверхности. Клей наносили с помощью кисти однократно. После нанесения клея на поверхность осуществляли выдержку в течение 5 мин для лучшей адгезии клея к древесине. После этого образцы соединяли между собой и выдерживали под давлением 1,6 МПа, чтобы сблизить склеиваемые поверхности и получить равномерный клеевой шов минимальной толщины. Время выдержки под давлением для смолы ПКП-52 при комнатной температуре 5 ч, для смолы СФЖ-3014 при температуре 120 °С 1ч. Далее осуществлялась обработка клеевого шва импульсным магнитным полем. Напряженность магнитного поля регулируется в пределах от 0 до 24·10⁴ А/м величиной тока

и расстоянием межполюсного пространства. Обработка производилась в течение 20 мин, за это время клеевая композиция достигает предела магнитного насыщения, что подтверждается проведенными экспериментальными данными [9,10].

Методика склеивания шпона при получении фанеры

Сырье – шпон древесины березы *Betula verrucosa* L. толщиной 1,5 мм, заготовленный в г. Цесис (Латвия);

Смола карбамидо-меламмно-формальдегидная Prefere со следующей характеристикой:

- плотность при 20°C -1,29г/см³;
- концентрация 67 %;
- вязкость при 20°C 43с;
- рН – 8,9;
- свободные формальдегиды 0,2 %;
- срок хранения при 20°C – 5 недель.

Отвердитель Prefere 24F782 плотность 550 кг/м³;

2 %-ный водный гель кристаллической наноцеллюлозы (НКЦ) со следующей характеристикой:

- исходное сырье: целлюлоза, выделенная из водной дисперсии WHISHERS методом сублимационной сушки;
 - концентрация гидрогеля – 2 %;
 - длина волокон 200-400нм;
 - ширина волокон – 10нм;
 - вязкость гидрогеля – 29с;
- Обработка ультразвуком:
- частота колебаний 21 кГц;
 - интенсивность колебаний 13 Вт/см²;
 - время обработки – 30с.

Приготовление клеящего состава с НКЦ.

В смолу добавлялось соответствующее количество 2 %-ного гидрогеля НКЦ, перемешивалась полученная смесь и обрабатывалась ультразвуком (УЗ). Так получалась концентрация НКЦ 0,4 и 0,8 % по отношению к массе сухой древесины. Для получения более высоких концентраций НКЦ на шпон с двух сторон наносилось соответствующее количество гидрогеля НКЦ, после чего лист

шпона подсушивался до первоначальной влажности.

Обработка импульсным магнитным полем:

- серия симметричных треугольных импульсов №1500-3000;
- длительность импульсов -10мкс;
- амплитуда колебаний В-0,3Тл;
- частота следования – 10ме;
- частота колебаний – 50Гц;
- напряженность поля -18·10⁴ А/м;
- время обработки – 60 с.

Базальтовая ткань:

- толщина слоя -0,4мм;
- количество слоев в пакете -9.

Смола СФЖ-3013 по ГОСТ 20907-75

Режим прессования фанеры без базальтовой ткани:

- количество слоев шпона -7;
- размеры образцов: 300х300мм;
- нанесение клея вручную;
- расход клея – 160г/см²;
- температура плит – 125±3°C;
- давление 2 ± 0,05МПа;
- продолжительность выдержки в прессе – 7 мин.

Режим прессования фанеры с базальтовой тканью:

- расположение слоев ткани относительно шпона – под верхним и над нижним слоями шпона;
- смола для склеивания базальтовой ткани – эпоксидная (препрег);
- смола для склеивания шпона – СФЖ-3013;
- нанесение клея – вручную;
- расход клея – 180 г/см²;
- температура 125±3°C;
- давление 2 ± 0,05МПа;
- продолжительность выдержки в прессе – 10 мин.

Обсуждение результатов

Было проведено 18 опытных запрессовок шпона с получением семислойной фанеры средней толщиной 9,4 мм и проведены ее испытания на предел прочности при скалывании по клеевому слою по ГОСТ 9624-93.

Характеристика модифицированной древесины
Characterization of modified wood

Характеристика материала и условия его получения	Степень прессования, %	Предел прочности при сжатии, МПа
Береза прессованная	15	80
Береза + КФК	15	92
Береза + КФК + НЦ	15	120
Береза+КФК+ НЦ+ активированная вода	15	135
Осина прессованная	25	72
Осина + КФК	25	91
Осина + КФК+НЦ	25	104
Осина + КФК+НЦ+активированная вода	50	120

После введения в древесину гидрогеля НКЦ, прессования и сушки получают модифицированную древесину, имеющую прочность при сжатии вдоль волокон 120–130 МПа и степень уплотнения 15 % для березы и 25 % для осины, т.е. использование предложенного способа позволяет снизить степень уплотнения в 2 раза по сравнению с известным способом, т.е. также повысить выход получаемого материала, как видно из таблицы.

Снижение степени прессования для березы с 30 до 15 % позволяет повысить выход модифицированной древесины на 15 %, т.е. с 1 м³ экономия составит 0,15 м³, 1000 м³ – 150 м³. При отпускной цене модифицированной древесины березы 30 тыс. руб за 1 м³ экономия составит 150 × 30 = 4500 тыс.руб.

Снижение степени прессования для осины с 50 до 25 % позволяет повысить выход модифицированной древесины на 25 %, т.е. с 1 м³ экономия составит 0,25 м³, с 1000 м³ – 250 м³. При отпускной цене модифицированной древесины осины 25 тыс. руб за 1 м³ экономия составит 250 × 25 = 6250 тыс.руб.

Выводы

1. Применение нанокристаллической целлюлозы в сочетании с магнитноимпульсным и ультразвуковым воздействием позволяет получить клееную модифицированную древесину, равнопрочную по всей длине и ширине. При этом предел прочности при ска-

лывании вдоль волокон достигает 10,5 МПа, что в 2,5 раза выше, чем при склеивании известными способами.

2. При активации НКЦ ультразвуком предел прочности по клеевому шву в сухом состоянии возрастает по сравнению с контрольным образцом на 16 %, а при добавочной обработке клеенной фанеры ИМП на 23 %. Общее среднее увеличение прочности при содеожании НБСЦ до 2 % с последующей обработкой ультразвуком и ИМП составило 50 %.

3. Замена двух слоев шпона на базальтовую ткань (9 слоев) под внешними слоями фанеры дало увеличение предела прочности по клею шву по сравнению с контрольным образцом 220 %.

Библиографический список

1. Обливин, А.Н. Нанотехнологии и наноматериалы в лесном комплексе: монография / А.Н. Обливин, М.В. Лопатников. – М.: МГУЛ, 2011. – 221 с.
2. Прошина, О.П. Наноцеллюлоза и получение бумаги на ее основе / О.П. Прошина, Г.Л. Олиференко, Ю.М. Евдокимов и др. // Вестник МГУЛ – Лесной вестник. – 2012. – № 7(90). – С. 112–114.
3. Шамаев, В.А. Применение наноцеллюлозы в процессах склеивания и модифицирования древесины / В.А. Шамаев, Н.С. Никулина, С.А. Константинова и др. // Вестник МГУЛ – Лесной вестник. – 2012. – № 8(91). – С. 107–110.
4. Ottner G.Die Fottentwicrlung der Mahlung für Kurzfaser und Altpapierstoffe/Wochenblatt für Papierfabrication, 2007, №5 – s.200-204.
5. Шамев, В.А. Модифицирование древесины: монография / В.А. Шамаев, Н.С. Никулина, И.Н. Медведев. – М. «Флинта» «Наука», 2013. – 445 с.
6. Kalsjn, H. AB Zorentzen & Wettre /Box 4, SF -164 93, Kista, Sweden. P.118

7. Паринов, Д.А. Давление набухания (напряжения) прессованной и модифицированной карбидом древесины, при увлажнении и высушивании / Д.А. Паринов, Р.В. Юдин, В.А. Шамаев // Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика : сборник научных трудов по материалам международной заочной научно-практической конференции. – Воронеж, 2014. – № 4. – Ч. 3(9-3). – С. 85–88.
8. Olsson, R. T.; Azizi Samir, M. A. S.; Salazar-Alvarez, G.; Belova, L.; Strm, V.; Berglund, L. A.; Ikkala, O.; Nogus, J.; Gedde, U. W. (2010). «Making flexible magnetic aerogels and stiff magnetic nanopaper using cellulose nanofibrils as templates». *Nature Nanotechnology* 5 (8): 584–8. Bibcode: 2010 NatNa...5..584O. doi:10.1038/nnano.2010.155. PMID D 20676090.
9. Missoum, K.; Martoia, F.; Belgacem, M. N.; Bras, J. (2013). «Effect of chemically modified nanofibrillated cellulose addition on the properties of fiber-based materials». *Ind. Crops Prod.* 48: 98–105. doi:10.1016/j.indcrop.2013.04.013.
10. Постников, В.В. Ультразвуковая пластификация лигнина в модифицированной древесине / В.В. Постников, Н.С. Камелова, С.В. Кальченко // Известия РАН. Серия физическая. – 2010. – Т 74. – № 9. – С. 1375–1376.

COMPOSITE PLYWOOD WITH ADDITION NANOCELLULOSE

Shamaev V.A., Prof. VSFEU, Dr. Sci. (Tech.) ⁽¹⁾; **Parinov D.A.**, pg. VSFEU ⁽¹⁾

drevstal@mail.ru, dmitryparinov@mail.ru

⁽¹⁾ Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov, Russia, 394087 Voronezh, st. Timiryazeva 8.

The process of activation of the hydrogel from nanocrystalline cellulose (NCC) with ultrasound and pulsed magnetic field has been investigated. The addition of the activated NCC into fenoloformaldnye and urea-formaldehyde resin increases twice the strength of a glue joint when bonding and when gluing plywood by 1,5 times. If NCC hydrogel is magnetized, when pH changes from 7 to 4.5, it increases the wood strength by 1.8 times if the NCC hydrogel content in the wood is 15 %. The activated nanocrystalline cellulose shows the properties inherent of all classical nanomaterials, i.e., at the moment of the phase transition it forms some active centers at which the curing composition forms a stronger crystal lattice, resulting in a significantly increased strength of the solid phase. After applying the NCC hydrogel on wood, the processes of pressing and drying deal with a modified wood having a compressive strength along fibers of 120 – 130 MPa and a degree of compaction of 15 % for birch and 25 % for aspen, i.e., the use of the proposed method reduces twice the degree of compaction. The use of the nanocrystalline cellulose in combination with magnetic pulsed and ultrasound treatments makes it possible to obtain a modified glued wood with a uniform strength over the entire length and width of a product. In this case the shear strength along fibers reaches 10.5 MPa, which is 2.5 times higher than with known gluing techniques. When NCC activated by ultrasound, the strength limit along the glued line increases as compared with the control sample by 16 % in the dry state and with an additional treatment of glued plywood with PMF (pulsed magnetic field) by 23 %. The total average increase in strength at the NCC content in hydrogel upto 2 %, if followed by ultrasound and PMF treatments, was 50 %.

Keywords: strength, nanomaterials, gel, plywood, adhesives, wood, gluing, ultrasound, pulsed magnetic field (PMF).

References

1. Oblivin A.N., Lopatnikov M.V. *Nanotekhnologii i nanomaterialy v lesnom komplekse* [Nanotechnology and nanomaterials in the forest complex]. Monograph. Moscow, MSFU, 2011, 221 p.
2. Proshina O.P., Oliferenko G.L., Evdokimov Yu.M., Ivankin A.N. *Nanotsellyuloza i poluchenie bumagi na ee osnove* [Nano-cellulose and paper production on its basis]. Moscow state forest university bulletin – Lesnoy vestnik, 2012, №7 (90), pp. 112-114.
3. Shamaev V.A., Nikulina N.S., Konstantinova S.A., Medvedev I.N. *Primenenie nanotsellyulozy v protsessakh skleivaniya i modifikatsirovaniya drevesiny* [Application of nano-cellulose in the processes of bonding and modification of wood]. Moscow state forest university bulletin – Lesnoy vestnik, 2012, №8 (91), pp. 107-110.
4. Ottner G. Die Fottentwicrlung der Mahlung für Kurzfasern und Altpapierstoffe/Wochenblatt für Papierfabrikation, 2007, №5, pp. 200-204.
5. Shamaev V.A., Nikulina N.S., Medvedev I.N. *Modifikatsirovanie drevesiny* [Modification of wood] Moscow. Flint Publ, «Science», 2013, 445p.
6. Kalsjn H. AB Zorentzen & Wettre /Box 4, SF -164 93, Kista, Sweden. pp. 118
7. Parinov D. A., Yudin R. V., Shamaev V. A. *Davlenie nabukhaniya (napryazheniya) pressovannoy i modifikatsirovannoy karbidom drevesiny, pri uvlazhnenii i vysushivani* [The swelling pressure (voltage) and the modified carbide molded wood when wetting and drying] *Aktual'nye napravleniya nauchnykh issledovaniy XXI veka: teoriya i praktika : sbornik nauchnykh trudov po materialam mezhdunarodnoy zaachnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii* [Recent research trends of the XXI century: Theory and Practice: A Compilation scientific papers based on international correspondence scientific-practical conference] Voronezh, 2014. – number 4, Part 3 (9-3). pp. 85-88.
8. Olsson, R. T.; Azizi Samir, M. A. S.; Salazar-Alvarez, G.; Belova, L.; Strm, V.; Berglund, L. A.; Ikkala, O.; Nogus, J.; Gedde, U. W. (2010). «Making flexible magnetic aerogels and stiff magnetic nanopaper using cellulose nanofibrils as templates». *Nature Nanotechnology* 5 (8): 584–8. Bibcode : 2010 NatNa...5..584O. doi:10.1038/nnano.2010.155. PMID 20676090.
9. Missoum, K.; Martoia, F.; Belgacem, M. N.; Bras, J. (2013). «Effect of chemically modified nanofibrillated cellulose addition on the properties of fiber-based materials». *Ind. Crops Prod.* 48: 98–105. doi:10.1016/j.indcrop.2013.04.013.
10. Postnikov V.V., Kamelova, N.S., Kal'chenko S.V. *Ul'trazvukovaya plastifikatsiya lignina v modifikatsirovannoy drevesine* [Ultrasonic plasticized lignin modified wood] *Izvestiya RAN. Seriya fizicheskaya* [Izvestiya RAN.: Physics]. Moscow, 2010. 74 m, № 9. pp. 1375-1376.