

В.В.Малишев, С.В.Клименко, В.С.Клименко, В.М.Руденко

КРИСТАЛІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ПОЛІБОРОСИЛОКСАНІВ У ПРОЦЕСІ ЗОЛЬ–ГЕЛЬ СИНТЕЗУ

Розглянуто вплив природи органічного розчинника (ацетон, метилетилкетон, 2-пропанол, 2-етоксиетанол, диметилформамід) на склад, структуру і кристалічні перетворення поліборосилоксанів, що утворюються в процесі золь–гель синтезу з тетраетоксисилану і борної кислоти. Методом ІЧ-спектроскопії встановлено, що природа органічного розчинника за умов високих температур визначає напрям подальших перетворень первинних ксерогелей. Методом рентгенофазного аналізу доведено, що термообробка ксерогелей за високих температур переважно приводить до кварцевої фази. Знайдено, що вплив природи розчинника на ступінь кристалізації поліборосилоксанів визначається його нуклеофільністю, електрофільністю і молекулярним об'ємом. На основі аналізу сорбційного водопоглинання поліборосилоксанів показано, що природа органічного розчинника також суттєво впливає на їхні структурно-сорбційні характеристики.

ВСТУП. У дослідженнях структурної організації твердих матеріалів на нанометровому рівні важливе місце належить золь–гель процесу [1, 2]. У разі конструювання наноматеріалів і наносистем цей метод має важливі переваги [3]. Проте золь–гелеві системи багатофакторні і термодинамічно нестійкі, а формування нанодисперсної фази відбувається у них подалі від стану рівноваги і дуже важко прогнозується. Оптимізація синтезу наноматеріалів з таких систем вимагає накопичення і аналізу значного масиву експериментальних даних.

Як можливість управління процесом формування кінцевої (кристалічної) структури нанопродуктів раніше нами досліджено вплив природи органічного розчинника в процесі золь–гель синтезу аморфного кремнезему і деяких поліметалосилоксанів [4–7].

Висока структурна чутливість полісилоксанових систем до зміни практично всіх параметрів синтезу і їхньої подальшої переробки дозволяє нам рекомендувати такі системи як достатньо зручні моделі для вивчення процесів спрямованої кристалізації.

У продовження дослідження за цим напрямом [4–7], як гетероатом в гетеросилоксанових системах був вибраний бор. Вибір цього гетероатома визначили його відомі властивості в аналогічних системах, раніше добутих методами синтезу алкілалкоксисиланів з оксигеновими кислотами бору та їхніми похідними, зокрема, борної кислоти або натрій тетраборату [8, 9].

Закріплення бору в полісилоксановому ланцюгу значно підвищує термостійкість, в'язкість, енергію активації в'язкої течії, адгезію до металів та аутоадгезію [10–12].

Поліборосилоксани використовуються в мікроелектроніці для плазмохімічного нанесення борсилікатних покриттів, для виготовлення нейтронопоглинаючих матеріалів, гідравлічних рідин, апретів скляного та вуглецевого волокон, присадок до керамічних мас, добування вулканізаторів, пластоеластичних замазок у відновлювальній хірургії тощо [13, 14].

Завдяки низьким температурам термічного розширення, високій хімічній інертності та унікальній стійкості до термошоку боросилікати широко застосовуються у склокерамічному виробництві, зокрема, для виготовлення спеціального скла на основі оксидів силіцію, легованих оксидами лужних та лужно-земельних елементів (фосфору, бору та інш.) [15–17].

Серед хімічних методів синтезу таких оксидів найрезультативнішим є золь–гель метод. Він дозволяє за умов мінімальної температури (400–500 °С) добувати порошки оксидів з максимальною гомогенністю, які під час спікання за температури на 30–50 °С нижче звичайної, утворюють щільні прозорі стекла [18].

Але відомості про термофазові перетворення, що відбуваються під час цього процесу, а також методи їх регулювання для конкретних поліборосилоксанових систем у літературних джерелах практично відсутні.

Враховуючи теоретичну і практичну важливість цього питання, дослідження кристалічних перетворень поліборосилоксанів у процесі термообробки є актуальними.

Метою досліджень було визначення впливу природи органічного розчинника, який змішується з водою, на склад, структуру і кристалізацію поліборосилоксанів (ПБС), що утворюються під час гідролітичної полісоконденсації тетраетоксисилану з борною кислотою за умов основного (NH₄OH) каталізу.

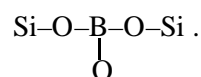
ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Вихідними реагентами були частково гідролізований тетраетоксисилан (промисловий етилсилікат-40 (ЕС)) і борна кислота.

Як органічний розчинник використовували ацетон (Me₂CO), метилетилкетон (MeCOEt), 2-пропанол (Me₂CHOH), 2-етоксиетанол (EtOCH₂CH₂OH), а також диметилформамід (ДМФА, Me₂NCH=O). Мольне співвідношення ЕС : вода : розчинник складало 1:8:12. Процес відбувався за температури 35 °С протягом 1 год. Кінцеві продукти золь-гель процесу висушували до стану ксерогелю протягом 30 год при 120 ± 0.5 °С. Далі вони досліджувалися методами ІЧ-спектроскопії (спектрофотометр SpekoRD IR-75, таблетки з KBr) і рентгенофазного аналізу (ДРОН-3, порошковий метод). Сорбційне водопоглинання ксерогелей визначалося після їхньої експозиції при 98 % вологості протягом 7 діб.

Реакція полісоконденсації ЕС з борною кислотою приводить до утворення полімерних структур, побудованих із фрагментів Si–O–B–O, частково оточених групами –OC₂H₅, –OH і рідше орґанооксигрупами, що перейшли із розчинника. Це підтверджується зміщенням смуги поглинання Si–O в ІЧ-спектрах добутих полібороалкоксисилоксанових ксерогелей відносно цієї смуги в ІЧ-спектрах кремнеземних ксерогелей $\nu(\text{Si-O}) = 1093 \text{ см}^{-1}$. Величина такого зсуву залежить від природи органічного розчинника і має складний характер. Так, в ІЧ-спектрах ПБС, синтезованих в ацетоні, метилетилкетоні і 2-етоксиетанолі, після термообробки при 120 °С це зміщення в бік високих частот є максимальним і досягає відповідно 12, 10 і 14 см⁻¹. У спектрах ПБС, добутих за наявності 2-пропанолу і ДМФА, зміщення складало 4 і 5 см⁻¹ відповідно (табл. 1). Групова різниця величин зміщення $\nu(\text{Si-O})$ більше ніж у 2 рази вказує на утво-

рення двох різних модифікацій, які різняться співвідношенням і розміщенням угруповань Si–O–Si і Si–O–B, а також термодинамічною стабільністю.

У разі використання як розчинників кетонів (ацетон, метилетилкетон) і 2-етоксиетанолу переважно утворюються ендоскелетні структури з проникненням атомів бору у силоксанові угруповання, тобто формуються фрагменти:



В інших розчинниках (2-пропанол і ДМФА) утворюються в основному екзоскелетні структури.

Термообробка при 900 °С значно прискорює взаємодію борної кислоти з полісилоксановою матрицею, що приводить до утворення внутрішньоскелетних угруповань Si–O–B–O незалежно від природи органічного розчинника. Це підтверджується різким збільшенням величини зміщення $\nu(\text{Si-O})$ у бік низьких частот. У спектрах поліборосилоксанів, синтезованих в ацетоні, метилетилкетоні і 2-етоксиетанолі, цей зсув складає від +12 до –47, з +16 до –73 і від +14 до –54 см⁻¹ відповідно, а у спектрах ПБС, син-

Т а б л и ц я 1

Зміна оптичних характеристик смуги поглинання $\nu(\text{Si-O})$ відносно смуги 1093 см⁻¹ в ІЧ-спектрах полібороетоксисилоксанових ксерогелей після термообробки

Розчинник	Зміщення $\nu(\text{Si-O})$, см ⁻¹	Напівширина $\Delta\nu_{1/2}$, см ⁻¹	Оптична густина D
Температура термообробки 120 °С			
Me ₂ CO	12*	110	0.7
MeCOEt	16	120	0.8
Me ₂ CHOH	4	116	1.0
Me ₂ NCH=O	5	120	0.5
EtOCH ₂ CH ₂ OH	14	107	0.7
Температура термообробки 900 °С			
Me ₂ CO	–47**	153	1.3
MeCOEt	–73	140	1.3
Me ₂ CHOH	–58	155	1.3
Me ₂ NCH=O	–50	133	1.2
EtOCH ₂ CH ₂ OH	–54	150	1.4

* У бік високих, ** у бік низьких частот.

тезованих у 2-пропанолі і ДМФА, — з +5 до –58 і від +5 до –50 см^{-1} відповідно (табл. 1).

Висока температура сприяє ущільненню просторової структури полімерів, що підтверджується збільшенням напівширини $\Delta\nu_{1/2}$ і оптичної густини D , які характеризують ступінь просторової зшивки.

Залежність зміщення смуги поглинання $\nu(\text{Si-O})$ від кількості вбудованого бору свідчить про те, що всі розчинники, які використовувалися для моделювання, сприяють його проникненню в полісилоксановий скелет у всьому температурному діапазоні процесу утворення ПБС (35 $^{\circ}\text{C}$ — синтез, 120 $^{\circ}\text{C}$ — сушіння, 900 $^{\circ}\text{C}$ — випал).

Еволюція матричної полісилоксанової структури синтезованих ПБС оцінена оптичними характеристиками смуги поглинання $\nu(\text{Si-O})$ 800 см^{-1} , що відповідає повносиметричним валентним коливанням тетраедру SiO_4 . Вони змішуються ще з двома типами коливань у цій області поглинання.

Положення смуги поглинання $\nu(\text{Si-O})$ в ІЧ-спектрах ПБС залежить як від природи розчинника, так і від температури термообробки. До того ж, на її положення позначається і вищенаведений розподіл розчинників на дві групи. Так, після термообробки при 120 $^{\circ}\text{C}$ в ІЧ-спектрах ПБС, синтезованих у кетонах і 2-етоксиетанолі, зміщення зазначеної смуги поглинання складає 20 см^{-1} у бік низьких частот, а синтезованих у 2-пропанолі і ДМФА — 15 і 17 см^{-1} відповідно. Після термообробки при 900 $^{\circ}\text{C}$ зміщення смуги $\nu(\text{Si-O})$ 800 см^{-1} складає: розчинник-кетон — 33, 2-етоксиетанол — 35, 2-пропанол — 20 і ДМФА — 37 см^{-1} . Це свідчить про те, що за високих температур матрична силоксанова структура усіх синтезованих ксерогелей, залежно від природи розчинника, активно перебудовується з циклолінійної у просторово-зшити. Підтвердженням цього є підвищення величини оптичної густини D (на порядок) і напівширини смуги $\nu(\text{Si-O})$ 800 см^{-1} (табл. 2).

Отже, отримані спектральні дані свідчать про те, що утворення ПБС відбувається в рідкій фазі під час гідролітичної полісоконденсації ЕС з борною кислотою вже за температури, близької до кімнатної. Ступінь проникнення атомів бору залежить від природи розчинника і температури термообробки. Утворення первинних структур і їхня подальша еволюція регулюється протонно-

Т а б л и ц я 2

Зміщення оптичних характеристик смуги поглинання $\nu(\text{Si-O})$ відносно смуги 800 см^{-1} в ІЧ-спектрах полібороетоксисилоксанових ксерогелей після термообробки

Розчинник	Зміщення $\nu(\text{Si-O})^*$, см^{-1}	$\Delta\nu_{1/2}$, см^{-1}	D
Температура термообробки 120 $^{\circ}\text{C}$			
Me_2CO	20	23	0.06
MeCOEt	20	18	0.05
Me_2CHON	15	30	0.08
$\text{Me}_2\text{NCH=O}$	17	28	0.04
$\text{EtOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	20	25	0.04
Температура термообробки 900 $^{\circ}\text{C}$			
Me_2CO	33	26	0.5
MeCOEt	33	20	0.4
Me_2CHON	20	28	0.6
$\text{Me}_2\text{NCH=O}$	37	20	0.4
$\text{EtOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	35	26	0.5

* У бік низьких частот.

донорними (спирти) і протонноакцепторними (кетони) розчинниками, а також ДМФА. Це підтверджує дані, які були отримані при дослідженні полістронціосилоксанів [7].

Вплив природи органічного розчинника на процеси кристалізації ПБС вивчали за допомогою методу рентгенофазного аналізу. Результати аналізу довели, що на ступінь кристалізації боросилоксанів природа органічного розчинника має значний вплив вже на початковій стадії формування їхньої структури.

Після термообробки боросилоксанових ксерогелей при 900 $^{\circ}\text{C}$ протягом 3.5 год на рентгенівських дифрактограмах фіксуються чіткі лінії кварцу (d , нм: 0.424, 0.334, 0.245, 0.228, 0.212, 0.197, 0.181, 0.166, 0.153), γ -тридиміту (d , нм: 0.408, 0.280, 0.249) і β -кristобаліту (d , нм: 0.313, 0.283), які були ідентифіковані, спираючись на раніше отримані дані [10]. Варте уваги те, що в складі ПБС, добутих у 2-етоксиетанолі, присутня виключно кварцева фаза. Практично чистий кварц утворюється також при заміні 2-етоксиетанолу на ацетон (на дифрактограмі присутня лише одна слабка смуга $d=0.408$ нм, яка відповідає γ -тридиміту).

Залежно від природи розчинників, інтенсивності дифракційних максимумів (I/I_0 , %), що є найбільш характерними для дослідженої системи кварцевої фази новоутворень, зменшуються в ряду: Me_2CHON (100.0 %) > MeCOEt (94.4 %) > $\text{Me}_2\text{NCH=O}$ (76.8 %) > Me_2CO (55.8 %) > $\text{EtOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (41.1 %) (табл. 3).

Т а б л и ц я 3

Зміна інтенсивностей характеристичних максимумів (I/I_0 , %) на дифрактограмах поліборосилоксанів після термообробки при 900 °С

<i>d</i> , нм	Мінерал	I/I_0 , %				
		I	II	III	IV	V
0.424	Кварц	12.5	27.8	25.0	27.3	6.6
0.408	γ-Тридиміт	3.6	25.9	25.8	23.1	—
0.334	Кварц	55.8	94.4	100.0	76.8	41.1
0.313	β-Кристобаліт	—	0.6	—	—	—
0.283	—	—	0.8	—	—	—
0.280	γ-Тридиміт	—	—	—	0.8	—
0.249	—	—	4.4	—	3.9	—
0.245	Кварц	3.3	8.9	7.8	8.9	2.6
0.228	—	2.8	6.9	7.0	7.3	—
0.212	—	3.1	6.7	6.3	6.1	2.0
0.197	—	1.7	3.4	3.6	3.3	1.6
0.181	—	5.3	12.9	12.9	12.0	4.7
0.166	—	1.7	3.4	3.6	3.6	1.1
0.153	—	3.4	8.4	8.4	8.6	3.1
0.145	—	0.9	2.0	—	1.6	—
0.137	—	4.2	8.7	9.2	8.3	3.3
0.125	—	—	2.3	2.3	2.3	—
0.119	—	1.6	1.4	2.6	2.3	1.1

П р и м і т к и. *d* — міжплощинна відстань; розчинники: I – ацетон, II – метилетилкетон, III – 2-пропанол, IV – диметилформамід, V – 2-етоксиетанол.

Природа органічного розчинника також суттєво впливає на структурно-сорбційні характеристики ПБС. До такого висновку прийшли на основі аналізу сорбційного водопоглинання після термообробки як при 120, так і 900 °С.

Після термообробки при 120 °С і експозиції протягом 7 діб при 98 % вологості сорбційне водопоглинання ПБС, синтезованого в 2-етоксиетанолі, становить 31.4 %, тоді як сорбційне поглинання решти ПБС знаходиться в межах 20

—22.9 %. Підвищене водопоглинання ПБС, синтезованого в 2-етоксиетанолі, напевно, обумовлено заміною фрагментів (залишків) Si–O–Et на більш гідрофільні Si–O–CH₂–CH₂–O–Et. Такі дані відповідають структурно-сорбційним характеристикам кремнеземних систем, які були отримані раніше [20].

Під час контакту з повітрям при 900 °С протягом 3.5 год сорбовані розчинники звітрюються, всі залишкові органічні групи, сполучені з силіцієм, вигорають, а гідроксильні групи, що збереглися, ангідроконденсуються. Все це приводить до різкого зниження сорбційного водопоглинання всіх ПБС. Після експозиції у вологій атмосфері протягом 7 діб водопоглинання ПБС знижується у такій послідовності зміни розчинників: $\text{EtOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (5.9 %) > Me_2CO (4.4 %) > Me_2CHON (3.4 %) > $\text{Me}_2\text{NCH=O}$ (2.5 %) > MeCOEt (2.1 %). З підвищенням температури термообробки ПБС від 120 до 900 °С їхнє водопоглинання різко знижується у 5—11 разів практично у зворотному порядку: MeCOEt (10.9 разів) > $\text{Me}_2\text{NCH=O}$ (8.6 разів) > Me_2CHON (5.9 разів) > $\text{EtOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (5.3 разів) > Me_2CO (4.9 разів) (табл. 4).

Це пояснюється тим, що під час термообробки при 900 °С відбувається зміна текстурних характеристик ПБС, а саме: ущільнення структури за рахунок зменшення ефективного раді-

Т а б л и ц я 4

Сорбційне водопоглинання (%) полібороетоксисилоксанових ксерогелей після термообробки

Розчинник	Час експозиції, доба		
	Температура термообробки 120 °С		
Me_2CO	5.1	16.1	21.9
MeCOEt	3.5	17.2	22.9
Me_2CHON	4.4	14.3	20.0
$\text{Me}_2\text{NCH=O}$	4.2	13.7	21.6
$\text{EtOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	18.8	23.9	31.4
Температура термообробки 900 °С			
Me_2CO	1.3	2.7	4.4
MeCOEt	0.6	1.4	2.1
Me_2CHON	1.1	1.9	3.4
$\text{Me}_2\text{NCH=O}$	0.8	1.5	2.5
$\text{EtOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	1.5	3.2	3.9

усу пор і їхньої кількості, а також зниження відкритої пористості і питомої поверхні.

Можна узагальнити, що кристалічні перетворення ПБС пов'язані з високою чутливістю гетеросилоксанових систем до природи реакційного середовища і температури на всіх стадіях золь-гель процесу, як було встановлено і для інших систем [4]. Структуризація кремнеземовмісних систем, яка приводить до утворення кварцевої фази, залежить і від ступеня гідратації самого аморфного кремнезему [21, 22]. Це підтверджується відсутністю кристалізації дегідратованого кремнезему у вакуумі, в атмосфері азоту або сухого повітря [22]. Отримані дані свідчать про те, що органічний розчинник виконує роль регулятора процесів дегідроконденсації первинних ПБС.

Отже, експериментальні дані дослідження ПБС підтверджують, що кристалізацію і фазовий склад первинної аморфної структури поліметасилоксанів за високих температур можна регулювати, змінюючи природу органічного розчинника на стадії їхнього золь-синтезу.

ВИСНОВКИ. Методом ІЧ-спектроскопії показано, що природа органічного розчинника визначає напрям подальших перетворень первинних ксерогелей, які утворюються в синтезі поліборосилоксанів за умов високих температур золь-методом з етилсилікату і борної кислоти. Методом рентгенофазного аналізу доведено, що термообробка полібороалкоксилосилоксанових ксерогелей за високих температур переважно приводить до кварцевої фази. Показано, що вплив природи розчинника на ступінь кристалізації поліборосилоксанів визначається його нуклеофільністю, електрофільністю, молекулярним об'ємом і зменшується в ряду: $\text{Me}_2\text{C}(\text{OH})_2 > \text{MeC}(\text{OEt})_2 > \text{Me}_2\text{NCH}=\text{O} > \text{Me}_2\text{CO} > \text{EtOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. На основі аналізу сорбційного водопоглинання показано, що природа органічного розчинника також суттєво впливає на структурно-сорбційні характеристики ПБС.

РЕЗЮМЕ. Рассмотрены вопросы определения влияния природы органического растворителя (ацетон, метилэтилкетон, 2-пропанол, 2-этоксиэтанол, диметилформамид) на состав, структуру и кристаллические превращения полиборосилоксанов, образующихся в процессе золь-гель синтеза из тетраэтоксисилана и борной кислоты. Методом ИК-спектроско-

пии установлено, что природа растворителя в условиях высоких температур определяет направление последующих превращений первичных ксерогелей. Методом рентгенофазного анализа доказано, что термообработка ксерогелей при высоких температурах преимущественно приводит к кварцевой фазе. Найдено, что влияние природы растворителя на степень кристаллизации полиборосилоксанов определяется его нуклеофильностью, электрофильностью и молекулярным объемом. На основании анализа сорбционного водопоглощения полиборосилоксанов показано, что природа растворителя также существенно влияет на их структурно-сорбционные характеристики.

SUMMARY. There is considered the question of the influence of electronic nature of organic solvent (acetone, methylethylketone, 2-propanol, 2-ethoxyethanol, dimethylformamide) on the composition, structure and crystalline transformations of polyborosiloxanes, which have been obtained by reacting tetraethoxysilane with boric acid in the sol-gel process conditions. By IR-spectroscopy there is demonstrated that electronic nature of organic solvent determines the direction of subsequent conversions of primary xerogels at high temperatures. On the basis of X-ray phase analysis it is proved that xerogels forms quartz phase mainly at heat treatment (900 °C). It is shown that electronic nature of solvent (nucleophilic, electrophilic and molecular volume) influences on extent of crystallization of polyborosiloxanes. According to the experimental data of sorption water absorption analysis it is demonstrated, that electronic nature of solvent influences on structural-sorption characteristic numbers of polyborosiloxanes.

ЛІТЕРАТУРА

1. Волков С.В., Ковальчук Е.П., Огенко В.М., Решетняк О.В. Нанохімія. Наносистеми. Наноматеріали. -Київ: Наук. думка, 2008.
2. *Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Application* / Ed. S.Sakka.-V. 1. Processing. -New York: Kluwer Acad. Publ, 2005.
3. Турова Н.Я., Яновская М.И. // Неорган. материалы. -1983. -**19**, № 3. -С. 693—707.
4. Свидерский В.А., Клименко В.С., Клименко С.В. // Теорет. и эксперимент. химия. -1995. -**31**, № 4. -С. 254—258.
5. Свидерский В.А., Воронков М.Г., Клименко С.В., Клименко В.С. // Журн. прикл. химии. -1999. -**72**, № 10. -С. 1600—1607.
6. Свидерский В.А., Воронков М.Г., Клименко С.В., Клименко В.С. // Там же. -2001. -**74**, № 7. -С. 1137—1141.
7. Мальшев В.В., Воронков М.Г., Клименко С.В., Клименко В.С. // Там же. -2010. -**83**, № 2. -С. 277—281.

8. Воронков М.Г., Малетина Е.А., Роман В.К. Гетеросилоксаны. -Новосибирск: Наука, 1984.
9. Voronkov M.G., Maletina E.A., Roman V.K. Heterosiloxanes Derivatives of Non-Biogenic Elements. -London: Harwood Academ. Publ., 1988. -Vol. 1.
10. Трапезников А.А., Ассонова Т.В., Зацепина Т.Н., Фролова Е.А. Тез. докл. IV Междунар. симп. по химии кремнийорганических соединений. -М., 1975. -Т. 2.
11. Трапезников А.А., Фролова Е.А., Зацепина Т.Н. // Высокомолекуляр. соединения. -1975. -**17А**, № 9. -С. 1948—1954.
12. Гридина В.Ф., Клебанский А.А., Дорофеев Л.П., Крупнова Л.Е. Там же. -1967. -**9А**, № 9. -С. 1946—1951
13. Voronkov M.G., Zelchan G.I., Lukevitz E. Silizium und Leben. -Berlin: Acad. Verlad., 1975.
14. Voronkov M.G. // Chem. Brit. -1973. -**9**. -Р. 411—415.
15. Бубнова Р.С., Деркачева Е.С., Филатов С.К., Уголков В.Л. // Физика и химия стекла. -2010. -**36**, № 1. -С. 79—88.
16. Сычев М.М. // Журн. неорган. химии. -1990. -**63**, № 3. -С. 489—498.
17. Турова Н.Я., Янковская М.Н. // Неорган. материалы. -1983. -**19**, № 5. -С. 693—706.
18. *Colobot Ph.* // Ind. Ceram. -1985. -№ 3. -Р. 186—196.
19. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. -М.: Высш. шк., 1981.
20. Свидерский В.А., Клименко В.С., Клименко С.В. // Неорган. материалы. -1998. -**34**, № 10. -С. 1185—1188.
21. Шарпата Г.А., Панасик Г.П., Будова Г.П. и др. // Там же. -1999. -**35**, № 10. -С. 1247—1251.
22. Данчевская М.Н., Крейсберг В.А., Ракчев В.Р. и др. // Там же. -1999. -**35**, № 10. -С. 1243—1246.

Відкритий міжнародний університет розвитку людини “Україна”, Київ

Надійшла 30.10.2013