

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

ПОЛІМОРФНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ПОЛІСТРОНЦІОСИЛОКСАНІВ ЗА УМОВ ЗОЛЬ–ГЕЛЬ ПРОЦЕСУ

Встановлено вплив природи органічного розчинника (протонодонорних спиртів, протоноакцепторних кетонів і неполярного диметилформаміду) на склад, структуру і поліморфні перетворення полістронціосилоксанів, що утворюються за умов золь–гель процесу з тетраетоксисилану і стронцій хлориду. За допомогою ІЧ-спектроскопії знайдено, що природа органічного розчинника визначає напрям подальших перетворень первинних полістронціосилоксанів за умов високих температур. Методом рентгенофазного аналізу доведено, що термообробка ксерогелей при високих температурах переважно приводить до кварцевої фази. Згідно з даними кількісного аналізу показано, що вплив розчинника на ступінь кристалізації визначається його нуклеофільністю, електрофільністю і протонною будовою.

ВСТУП. Нині для створення якісно нових матеріалів з тонкорегульованими властивостями широко залучають методи золь–гель процесу з використанням алкоголятів металів та їхніх солей [1]. Перевагою таких методів є можливість добування кристалічних або аморфних оксидів, що мають високу дисперсність на рівні нанометрової шкали. Порівняно з існуючими традиційними технологіями це дозволяє за умов мінімальних енерговитрат та екологічного ризику досягти максимальної гомогенності оксидних матеріалів, що утворюються [2]. До того ж, можна регулювати топологічні особливості поліметалосилоксанових структур, які утворюються у разі гідролітичної полісоконденсації тетраалкоксисиланів із солями металів у неводних розчинниках [3].

У той же час, з огляду на загальну екологічну ситуацію, актуальною є проблема утилізації різноманітних продуктів техногенного походження. Особливо це стосується рідких радіоактивних відходів АЕС. Найбезпечнішим методом утилізації таких продуктів є їхня іммобілізація з наступним захороненням і зберіганням у затверділому стані. З цією метою створюються різноманітні неорганічні матриці, серед яких — алюмофосфатні та алюмоборосилікатні стекла, базальт та базальтоподібні матеріали, уран-хромітні та уран-ніобатні системи, пористі матеріали (метали, оксиди, карбіди), цеоліти [4–13].

Головною умовою утилізації радіоактивних відходів є неприпустимість попадання радіоак-

тивних елементів у біосферу в концентраціях, вищих за допустимі. Для цього прийнятий бар'єрний принцип захисту. Так, основними бар'єрами є: фізико-хімічна форма відходів (з міцно закріпленим радіонуклідом) і геологічна формація. Проміжними бар'єрами на обмежений початковий період можуть бути пакування та інженерні споруди.

Однак зазначені методи нерентабельні через складні технології, високу вартість та значні енерговитрати. Перспективними є ті, що поєднують багатофункціональність, достатню ефективність, простоту реалізації, економічну доцільність.

Таким потенційно ефективним є фізико-хімічний метод переробки, який передбачає проміжне перетворення розчинних небезпечних сполук у нерозчинну або малорозчинну силікатну форму з наступним компактуванням. З цих міркувань одним з перспективних уявляється золь–гель метод на основі алкоголятів силіцію, зокрема, тетраетоксисилану. Основними перевагами цього методу є можливість впливати на реакції силікатування на молекулярному й іонному рівнях, низькі енергетичні витрати, реалізація модульного принципу переробки. До того ж, у реакції гідролітичної полісоконденсації тетраетоксисилану з розчинними солями металів утворюються ендо- та екзоскелетні гетеросилоксанові структури (металокремнеземи), які за умовами термообробки переходять у кристалічний стан.

Управляти процесом гідролізу з утворен-

ням кінцевих продуктів заданої будови і певними властивостями достатньо складно [14]. Одним із чинників, що дозволяє контролювати перебіг процесу, є природа органічного розчинника [15]. Вплив розчинника визначається його характеристиками, такими як просторова будова, донорно-акцепторні властивості, діелектрична проникність, здатність витискати молекулу води із сольватної оболонки протону або аніону OH^- , сорбованість кремнеземним гелем тощо. Варіювання цих параметрів дозволяє спрямовано змінювати енергію активації процесу гідролітичної полісоконденсації, склад, структуру і властивості оксидних фаз, що формуються на ранніх стадіях золь-гель процесу. Сукупність цих чинників і визначає цінні властивості кінцевого продукту реакції.

Одними з найнебезпечніших складових рідких радіоактивних відходів АЕС є ізомери стронцію у розчинному і колоїдному станах [16].

Однак неорганічні полістронціосилоксани (ПСС), які побудовані з фрагментів $-\text{Si}-\text{O}-\text{Sr}-\text{O}-$ (разом із стронцій силікатами), дотепер не синтезовані. Достатня увага приділяється лише їхнім органічним аналогам, що мають біля атомів силіцію вуглеводневий залишок [17, 18]. Такі сполуки синтезовані конденсацією фенілтрихлорсилану з стронцій ацетатом [19] або у разі взаємодії триметилетоксисилану зі стронцій ацетатом [20, 21]. Проте такі технології для зазначеної мети не придатні.

Отже, враховуючи актуальність проблеми, моделювання процесів силікатоутворення у відповідних системах має теоретичний і практичний інтерес.

Мета роботи — визначити вплив природи органічного розчинника на склад, структуру і поліморфні перетворення ППС, які утворюються у разі гідролітичної полісоконденсації тетраетоксисилану із стронцій хлоридом за умов основного каталізу (NH_4OH).

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Вихідними сполуками були частково гідролізований тетраетоксисилан (промисловий етилсилікат-40) і гексагідрат стронцій хлориду $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ця сіль вибрана для синтезу поліетеросилоксанів (металокремнеземів) відповідно до поставленої мети.

Як розчинник досліджували ацетон, метил-

етилкетон, 2-пропанол, 2-етоксиетанол, а також диметилформамід, що активно контролює дегідратаційні процеси в силіоксанових системах. Мольне співвідношення етилсилікат : вода : розчинник дорівнювало 1:8:12, температура реакції та її тривалість складала 35°C і 1 год відповідно. Кінцеві продукти золь-гель процесу висушували до стану ксерогелю протягом 30 год при температурі $120 \pm 0.5^\circ\text{C}$ і випалювали протягом 3.5 год. при 900°C .

Будову кінцевих продуктів досліджували за допомогою ІЧ-спектроскопії (спектрофотометр SpekorD IR-75, таблетки з KBr), рентгенофазового методу (ДРОН-3, порошковий метод) і кількісного методу хімічного аналізу (після кип'ятіння в 7 %-му водному розчинні NaOH протягом 2 год).

В ІЧ-спектрах кінцевих продуктів спостерігаються характеристичні смуги поглинання структур $\text{Si}-\text{O}$ і органооксигруп. Це дозволяє припустити, що реакції полісоконденсації етилсилікату з стронцій хлоридом за умов основного каталізу (NH_4OH) приводять до утворення полімерних сполук, які містять фрагменти $\text{Si}-\text{O}-\text{Sr}-\text{O}$ (а також залишкові етокси- й інші органооксигрупи, що утворилися в реакції переестерифікації). На таку ж думку наводить і порівняльний аналіз ІЧ-спектрів полістронційалкоксисилоксанових і кремнеземних ксерогелів. Так, в ІЧ-спектрах полістронційалкоксисилоксанових ксерогелів спостерігається зміщення характеристичної смуги валентних коливань $\nu(\text{Si}-\text{O})$ відносно поглинання кремнеземних ксерогелів [$\nu(\text{Si}-\text{O}) = 1093 \text{ см}^{-1}$]. Величина цього зміщення залежить від природи органічного розчинника і температури.

Так, в ІЧ-спектрах полістронційалкоксисилоксанових ксерогелів, які зазнали термічну обробку при 120°C , спостерігається зміщення характеристичної смуги $\nu(\text{Si}-\text{O})$ у бік менших частот. Залежно від розчинника, який використовували в реакції утворення полімерних сполук, таке зміщення коливається в діапазоні $20-27 \text{ см}^{-1}$ порівняно з відповідною смугою поглинання кремнегеля $\nu(\text{Si}-\text{O}) = 1093 \text{ см}^{-1}$.

Термообробка при 900°C прискорює взаємодію стронцій хлориду, який не прореагував, із полісиліоксановою матрицею, що приводить до утворення внутрішньоскелетних угруповань $\text{Si}-\text{O}-\text{Sr}-\text{O}-\text{Si}$. Це підтверджується різким

збільшенням величини зміщення характеристичної смуги $\nu(\text{Si-O})$ в бік менших частот. Так, в ІЧ-спектрах стронціосилоксанів, синтезованих в ацетоні і метилетилкетоні, має місце зміщення смуги поглинання до 40 см^{-1} і відповідно до 34 см^{-1} (27 см^{-1} при 120°C), синтезованих в 2-пропанолі — до 27 см^{-1} (20 см^{-1} при 120°C).

На відміну від розглянутих розчинників диметилформамід і 2-етоксиетанол сприяють лише стабілізації проміжних структур. Таке припущення підтверджується зниженням величини зміщення смуги валентних коливань $\nu(\text{Si-O})$ з 20 і 27 см^{-1} (при 120°C) до 13 см^{-1} (табл. 1). Останнє спостереження може свідчити і про вірогідність утворення, окрім ендоскелетних, також і екзоскелетних угруповань.

Оскільки величина зміщення смуги поглинання $\nu(\text{Si-O})$ пов'язана з кількістю стронцію, вбудованого в скелет, то можна припустити, що такі розчинники, як ацетон, метилетилкетон і 2-пропанол сприяють не тільки зв'язуванню атомів стронцію в металосилоксанові структури за умов синтезу (35°C) і сушіння (120°C), але і їхньому проникненню в полісилоксановий скелет при високих температурах (900°C).

Слід також відмітити, що висока температура для спиртів і кетонів сприяє перебудові структури досліджуваних полімерів у напрямі від просторово-зшитої до циклолінійної (підтверджується зниженням напівширини $\Delta\nu_{1/2}$ і оптичної густини D , що характеризує ступінь просторової зшивки). І навпаки, під впливом диметилформаміду, який регулює дегідратаційні процеси в силоксанових структурах, спостерігається зворотна тенденція, а саме: структура полістронціосилоксанів перебудовується з циклічної в просторово-зшиту (розширення $\Delta\nu_{1/2}$ і підвищення інтенсивності D смуги поглинання $\nu(\text{Sr-O})$ в ІЧ-спектрах відповідних продуктів після їхньої обробки при 900°C) (табл. 1).

Структурні зміни, які переважно відбуваються з фрагментами Si-O-Si , оцінювалися за характером смуги поглинання $\nu_s(\text{Si-O})$ 800 см^{-1} , що відповідає повносиметричним валентним коливанням тетраедра SiO_4 , які змішуються ще з двома типами коливань у цій області.

Т а б л и ц я 1

Зміни оптичних характеристик смуги поглинання $\nu(\text{Si-O})$ відносно смуги 1093 см^{-1} та 800 см^{-1} в ІЧ-спектрах полістронціосилоксанових ксерогелей після термообробки

Розчинник	Відносно смуги 1093 см^{-1}			Відносно смуги 800 см^{-1}		
	$\Delta\nu$	$\Delta\nu_{1/2}$	D	$\Delta\nu$	$\Delta\nu_{1/2}$	D
	см^{-1}			см^{-1}		
Температура термообробки 120°C						
Ацетон	27	103	0.65	40	26	0.06
Метилетилкетон	27	96	0.52	40	30	0.03
2-Пропанол	20	106	0.67	40	30	0.06
Диметилформамід	20	93	0.39	27	30	0.03
2-Етоксиетанол	27	100	0.44	40	30	0.08
Температура термообробки 900°C						
Ацетон	40	83	0.34	30	20	0.08
Метилетилкетон	34	86	0.37	27	20	0.10
2-Пропанол	27	103	0.61	27	20	0.13
Диметилформамід	13	100	0.49	34	26	0.07
2-Етоксиетанол	13	100	0.44	40	40	0.04

П р и м і т к и. $\Delta\nu$ – Зміщення смуги поглинання у бік низьких частот відносно 1093 см^{-1} та низьких відносно 800 см^{-1} ; $\Delta\nu_{1/2}$ – напівширина; D – оптична густина.

Положення цієї смуги в ІЧ-спектрах полістронціосилоксанів більшою мірою залежить від температури, ніж від природи органічного розчинника (табл. 1). Так, після термообробки при 120°C зміщення цієї смуги в ІЧ-спектрах значної більшості полімерів складає 40 см^{-1} , а після термообробки при 900°C величина $\Delta\nu$ різко зменшується. І навпаки, у разі використання як розчинника диметилформаміду, значення $\Delta\nu$ зростає з 27 до 34 см^{-1} і залишається без змін при застосуванні 2-етоксиетанолу. Такі спостереження свідчать про те, що за високих температур матрична силоксанова структура більшості синтезованих ксерогелей активно перебудовується з переважно циклолінійної в просторово-зшиту, яка містить полісилоксанові ланцюги однакової довжини, розмір яких залежить від температурної обробки. На це вказує змінення напівширини і оптичної густини смуги $\nu_s(\text{Si-O})$ 800 см^{-1} .

Отже, результати спектрального дослідження свідчать про те, що утворення полістронціо-

силоксанів відбувається на стадії гідролітичної поліконденсації етилсилікату з SrCl₂ у рідкій фазі за низьких температур. Ступінь проникнення атомів стронцію в полісилоксановий скелет і еволюція ксерогелю залежить від природи розчинника і температури термообробки. Утворення первинних структур полістронціосилоксанів та їхня подальша перебудова суттєво регулюються як протонодонорними (спирти), так і протонаакцепторними (кетони) розчинниками, а також неполярним диметилформамідом.

Вплив природи розчинника на процеси гелеутворення і кристалізації полістронціосилоксанів досліджувався за допомогою методів рентгенофазного і кількісного хімічного аналізів. Було встановлено, що на ступінь кристалізації (завершальній стадії формування стронціосилоксанової структури) і на її кінцеву будову суттєво впливає природа органічного розчинника вже на початковій стадії формування поліметалосилоксана.

Під час термообробки при 900 °С протягом 3.5 год на більшості рентгенівських дифрактограм з'являються чіткі лінії кварцу (*d*, нм: 0.424, 0.334, 0.245, 0.228, 0.223, 0.212, 0.197), α-кристобаліту (*d*, нм: 0.292, 0.253, 0.217, 0.207), β-кристобаліту (*d*, нм: 0.313, 0.283, 0.192) і γ-тридиміту (*d*, нм: 0.408), що ідентифіковані відповідно з попередніми даними [11].

Інтенсивності дифракційних максимумів (*I*/*I*₀, %), що є найхарактернішими для дослідженої системи кварцевої фази новоутворень, залежно від природи розчинника, знижуються в ряду: ацетон (100 %) > метилетилкетон (97.9 %) > диметилформамід (92.9 %) > 2-пропанол (70.7 %) > 2-етоксиетанол (10.6 %) (табл. 2).

За даними кількісного аналізу вміст нерозчинної (кристалічної) фази в синтезованих полістронціосилоксанах після термообробки при 900 °С з подальшим кип'ятінням у 7 %-му водному розчині NaOH, залежно від природи розчинника, зменшується в ряду (% мас.): ацетон (78.93) > метилетилкетон (72.54) > 2-пропанол (50.82) > диметилформамід (37.23) > 2-етоксиетанол (23.16).

Т а б л и ц я 2

Зміна інтенсивностей характеристичних максимумів (*I*/*I*₀, %) на дифрактограмах полістронціосилоксанів після термообробки при 900 °С (3.5 год)

<i>d</i> [*] , нм	Мінерал	<i>I</i> / <i>I</i> ₀ , %				
		Ацетон	Метилетилкетон	2-Пропанол	Диметилформамід	2-Етоксигетанол
0.424	Кварц	25	23.1	22.4	16.4	2.2
0.408	γ-Тридиміт	4.0	12.0	7.4	2.2	—
0.334	Кварц	100.0	97.2	70.7	92.4	10.6
0.313	β-Кристобаліт	—	2.0	2.0	3.2	0.8
0.292	”	4.8	5.0	5.0	4.0	—
0.283	”	—	—	—	—	3.6
0.245	Кварц	8.4	8.4	8.2	6.0	—
0.228	”	8.2	8.6	7.6	6.2	—
0.223	”	3.6	4.0	3.6	2.4	—
0.212	”	7.6	6.4	6.0	4.2	—
0.197	”	3.8	3.8	3.4	3.0	—
0.181	”	14.0	14.6	13.6	9.6	1.4
0.166	”	4.8	4.6	4.2	3.0	0.6
0.153	”	9.0	9.6	8.6	6.0	1.4
0.137	”	9.1	9.8	9.2	6.8	—
0.128	”	2.4	2.0	2.4	1.6	—
0.125	”	2.4	3.0	2.2	1.8	—
0.119	”	2.8	3.2	2.6	2.2	—

* Міжплощинна відстань.

Відповідно до цього, більш розчинними у водному NaOH є полістронціосилоксани, синтезовані в 2-етоксиетанолі.

Найбільшу кількість нерозчинної кристалічної фази містять полістронціосилоксани, синтезовані в ацетоні (78.93% мас.) і метилетилкетоні (72.54 % мас.). Різниця між мінімальним і максимальним значеннями такого показника в ряду досліджених розчинників досягає 340 %.

Наведений ряд свідчить про те, що змінення кислотно-основних властивостей розчинників (перехід електрофільних спиртів до нуклеофільних кетонів) дозволяє підвищити вміст нерозчинної фази до 340 %. А максимальний вміст розчинної фази у разі використання 2-етоксиетанолу можна пояснити переестерифікацією цим розчинником залишкових етоксигруп у продуктах, що утворюються на початкових стадіях золь-гель процесу.

У цілому, наведені вище дані про вплив природи розчинника на процес кристалізації полістронціосилоксанів, які отримані двома різними методами, добре корелюють між собою.

Узагальнюючи отримані дані, можна констатувати, що поліморфні перетворення полістронціосилоксанів пов'язані із загальною високою чутливістю гетеросилоксанових систем до впливу реакційного середовища і температури на всіх стадіях золь-гель процесу. Не можна залишити поза увагою той факт, що структуризація кремнезему, яка приводить до утворення дрібнокристалічного кварцу, суттєво залежить від ступеня гідратації самого аморфного кремнезему [11, 12]. Це підтверджується тим, що в атмосфері сухого повітря або у вакуумі кристалізація дегідратованого кремнезему не спостерігається [13]. У наших дослідженнях роль органічного розчинника зводиться до зневоднення і вилучення гідроксильних груп з полістронціосилоксанів на початку їхнього утворення.

Отже, ступінь кристалізації і фазовий склад первинної аморфної структури полістронціосилоксанів за високих температур можна контролювати підбором органічного розчинника відповідної природи.

ВИСНОВКИ. Методом ІЧ-спектроскопії показано, що природа органічного розчинника (протонодонорних спиртів, протонакцепторних кетонів і неполярного диметилформаміду) визначає напрям подальших перетворень при високих температурах первинних полістронціосилоксанів, добутих золь-гель методом з етилсилікату-40 і $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. За допомогою рентгенофазного аналізу доведено, що термообробка ксерогелей при 900°C протягом 3.5 год переважно приводить до кварцевої фази. Дані кількісного аналізу свідчать, що вплив розчинника на ступінь кристалізації визначається його нуклеофільністю, електрофільністю і просторовою будовою. Відповідно до цього доведено, що вміст кристалічної фази полістронціосилоксанів зменшується в ряду: ацетон > метиетилкетон > 2-пропанол > диметилформамід > 2-етоксиетанол.

РЕЗЮМЕ. Определено влияние природы органического растворителя (протонодонорных спиртов, протонакцепторных кетонів и неполярного диметилформаміда) на состав, структуру и полиморфные превращения полистронциосилоксанов, образован-

ных в условиях золь-гель процесса с тетраэтоксисиланом и стронций хлоридом. С помощью ИК-спектроскопии найдено, что природа органического растворителя определяет направление дальнейших превращений первичных полистронциосилоксанов при высоких температурах. Методом рентгенофазового анализа доказано, что термообработка ксерогелей при высоких температурах преимущественно образует кварцевую фазу. Данные количественного анализа показали, что влияние растворителя на степень кристаллизации определяется его нуклеофильностью, электрофильностью и пространственным строением.

SUMMARY. There is considered the question of the influence of electronic nature of organic solvent (proton donor alcohols, proton acceptor ketones and non-polar dimethyl formamide) on the composition, structure and polymorphness transformations of polystrontiumosiloxanes, which have been obtained by reacting tetraethoxysilane with strontium chloride 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 polystrontiumosiloxanes 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). According to the experimental data of quantitative analysis it is shown, that electronic nature of solvent (nucleophilic, electrophilic and space structure) influences on extent of crystallization of primary polystrontiumosiloxanes.

ЛІТЕРАТУРА

1. Sakka S. Handbook of Sol-gel Science and Technology. -Boston: Kluwer Academ. Publ., 2005.
2. Турова Н.Я., Яновская М.И. // Неорган. материалы. -1983. -19, № 3. -С. 693—707.
3. Сви́дєрський В.А., Воронков М.Г., Клименко В.С., Клименко С.В. // Журн. прикл. химии. -1996. -69, № 6. -С. 951—957.
4. Bradiay D.I., Frank C.W., Mikerin Y. // Physies today. -1996. (April). -P. 40.
5. Brezhneva N.E., Minaev A.A., Oziraner S.N. // Symp. on Science Underlying Radioactive Waste Management. Mat. Res. Soc. Annual Meeting (Boston. USA. November 28 – Desember 1, 1978). -New-York. -P. 43.
6. Zakharov M.A. // Mendeleev Commun. -1991. -P. 62.
7. Захаров М.А., Потемкина Т.И., Козарь А.А. // Неорган. материалы. -1993. -29, № 3. -С. 379.
8. Пирогова Г.Н., Воронин Ю.В., Прибылов А.А. и др. // Атомная энергия. -1993. -74, № 1. -С. 84
9. Никифоров А.С., Захаров В.А., Козарь А.А. // Там же. -1991. -70, № 3. -С. 188.
10. Кудрявцева С.П., Гелис В.М. // Третья Российск. конф. по радиохимии "Радиохимия-2000". Тез. докл. (Санкт-Петербург, 8 ноября – 1 декабря 2000 г.).

- СПб.: Оргкомитет конференции, 2000. -С. 143.
11. *Novosad I., Iande I., Woolins I.D.* // J. Radioanal. and Nucl. Chem Lett. -1992. -**165**, № 5. -P. 287—294.
 12. *Hlozek K.P., Foldersova M., Lukas P.* // Ibid. -1992. -**165**, № 3. -P. 175—183.
 13. *Бобонич Ф.М., Князева Е.Е., Ильин В.Г. и др.* // Журн. прикл. химии. -1998. -**71**, № 4. -С. 588—591.
 14. *Воронков М.Г., Химич Е.Н., Химич Н.Н.* // Там же. -2008. -**81**, № 8. -С. 1333—1336.
 15. *Свидерский В.А., Воронков М.Г., Клименко С.В., Клименко В.С.* // Там же. -1999. -**72**, № 10. -С. 1600—1607.
 16. *Руденко Л.Н., Скляр В.Я., Хан В.Е.* // Доп. НАН України. -1999. -№ 2. -С. 1247—1251.
 17. *Воронков М.Г., Малетина Е.А., Роман В.К.* Гетеросилоксаны. -Новосибирск: Наука, 1984.
 18. *Voronkov M.G., Maletina E.A., Roman V.K.* Heterosiloxanes Derivatives of Non-Biogenic Elements. -London: Harwood Academ. Publ., 1988. -Vol. 1.
 19. *Дамаева А.Д.* // Высокомолекуляр. соединения. -1982. -**24А**, № 4. -С. 884—890.
 20. *Кириченко Э.А., Дамаева А.Д., Костылев И.М., Лыкова Т.С.* // Там же. -1976. -**18А**, № 7. -С. 1508.
 21. *Дамаева А.Д., Кириченко Э.А., Ермакова А.И.* // Там же. -1981. -**23Б**, № 7. -С. 494.
 22. *Гориков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г.* Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. -М.: Высш. шк., 1981.
 23. *Данчевская М.Н., Крейсберг В.А., Ракчеев В.Р. и др.* // Неорган. материалы. -1999. -**35**, №10. -С. 1243—1246.
 24. *Шарпатая Г.А., Панасюк Г.П., Будова Г.П. и др.* // Там же. -1999. -**35**, № 10. -С. 1247—1251.

Відкритий міжнародний університет розвитку людини “Україна”, Київ

Надійшла 30.10.2012