

О.В.Гончарук, М.Л.Малишева, Ю.В.Драніс, Є.М.Пахлов, І.Я.Сулим, В.М.Міщенко

СИНТЕЗ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ГІДРОФОБНОСТІ ВИСОКОДИСПЕРСНИХ КРЕМНЕЗЕМІВ, МОДИФІКОВАНИХ ТРИМЕТИЛСИЛІЛЬНИМИ ГРУПАМИ

Методом рідкофазного хімічного модифікування пірогенного кремнезему гексаметилдисалазаном одержано кремнеземи з різним ступенем заміщення поверхневих гідроксильних груп на триметилсилільні. З'ясовано, що ступінь модифікування поверхні кремнезему неістотно впливає на величину теплоти змочування деканом, приведену на 1 г модифікованого кремнезему, в той час як теплота змочування водою суттєво зменшується зі збільшенням ступеня покриття поверхні триметилсилільними групами. Гідрофобною поверхня кремнеземів стає при ступені покриття триметилсилільними групами 0.7 і більше.

ВСТУП. Інтерес до гідрофобних високодисперсних матеріалів обумовлюється їхнім широким застосуванням як наповнювачів, згущувачів і новими перспективними напрямками застосування в якості сорбентів для видалення органічних забруднень з поверхні води, основ для лікарських засобів [1—4]. Вимогами до таких матеріалів є висока питома поверхня та можливість регулювання ступеня гідрофобності. Проте питання досягнення високої гідрофобності та оцінки гідрофобних властивостей для високодисперсних матеріалів залишаються вивченими недостатньо внаслідок певних утруднень.

По-перше, як відомо з літератури, гідрофобність поверхні визначається не тільки наявністю гідрофобних поверхневих груп і відсутністю гідрофільних, але й текстурою поверхні [5]. Зазвичай “супергідрофобні” поверхні отримують за рахунок дрібношорсткуватої структури поверхні, яка знижує поверхню контакту рідини з поверхнею і поверхневого натягу води вистачає для зберігання краплями практично сферичної форми [6]. Для високодисперсних (порошкових) матеріалів досягнення дрібношорсткуватої структури поверхні кожної окремої частинки є неможливим внаслідок невеликого розміру частинок. Так, для пірогенного кремнезему з питомою поверхнею $300 \text{ м}^2/\text{г}$ розмір первинних частинок складає близько 10 нм [7]. Тобто регулювання гідрофобності поверхні високодисперсних матеріалів може відбуватися переважно за рахунок зміни співвідношення між гідрофільними і гідрофобними центрами поверхні.

По-друге, оцінка гідрофобності поверхні

зазвичай проводиться за величиною контактного кута змочування [4, 8]. Цей метод є коректним для плівкових гідрофобних покриттів, але при дослідженні порошкових високодисперсних матеріалів потребує попередньої підготовки зразка — пресування плоских таблеток, і внаслідок неможливості отримання пресуванням однорідної рівної поверхні може давати недостовірний результат.

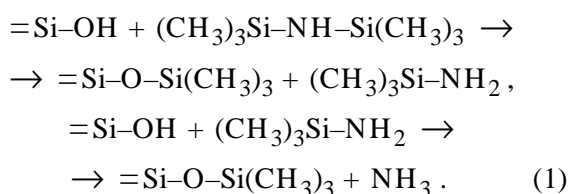
Більш відповідним є метод визначення теплоти змочування водою поверхні високодисперсних матеріалів, який був запропонований ще Думанським [9], але зараз він використовується не дуже широко. Виходячи з умови мінімальної вільної поверхневої енергії при рівновазі контактуючих середовищ, за міру змочування можна прийняти зменшення вільної поверхневої енергії при утворенні міжфазної поверхні між рідиною та твердим тілом. Оскільки змочування супроводжується зменшенням вільної поверхневої енергії, в процесі змочування виділяється тепло. Теплота змочування може слугувати характеристикою здатності рідини змочувати тверде тіло [10]. При закінченні формування першого шару адсорбованої води виділяється 55—70 % теплоти від загальної кількості [11]. Айлер в своєму огляді [1] відмітив залежність теплоти змочування від ступеня гідратації поверхні кремнезему. Так, згідно з його даними, при максимальному ступені гідроксилювання ($4,7 \text{ OH-груп/нм}^2$) теплота змочування може наближатися до значення 200 мДж/м^2 . Робота адгезійних сил води при її контакті з твердою поверхнею складається з таких складових: диспер-

сійних сил (сил Ван-дер-Ваальса), гідратації неіонних полярних центрів (тобто зв'язування молекул води з групами Si–OH) та дисоціації, тому природа і концентрація полярних центрів поверхні визначає теплоту змочування полярною рідиною (водою). Найбільш повну інформацію дає визначення теплот змочування полярною та неполярною рідиною.

Мета даної роботи — отримання високодисперсних кремнеземів з різним співвідношенням кількості гідрофільних та гідрофобних груп на поверхні та оцінка їх ступеня гідрофобності методами визначення теплоти змочування водою та деканом і коефіцієнта гідрофільності.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для досліджень нами було обрано пірогенний кремнезем марки А-300 виробництва Калушського експериментального заводу Інституту хімії поверхні ім. О.О.Чуйка НАН України з питомою поверхнею 302 м²/г [12]. Модифікування проводили рідкофазним методом з використанням гексаметилдисилазану (ГМДС) як модифікуючого агенту. При рідкофазному методі синтезу як розчинник використовували гексан хімічно чистий (х.ч.). Змінюючи концентрацію ГМДС у гексані, регулювали ступінь модифікування поверхні. Проводили адсорбцію ГМДС на поверхні кремнезему з розчину гексану при кімнатній температурі, а потім, після висушування і видалення гексану, зразки нагрівали до 130—150 °С протягом 6 год для забезпечення перебігу реакції.

Реакція поверхневих силанольних груп кремнезему з гексаметилдисилазаном перебігає у дві стадії, і внаслідок донорних властивостей азоту аміногрупи відбувається вже при температурі 110 °С [13]. Тому, виходячи з наведеної в літературі [14, 15] концентрації силанольних груп на поверхні 2.25—2.5 ммоль/м² і визначеної нами питомої поверхні пірогенного кремнезему, була розрахована кількість гексаметилдисилазану для проведення повного і часткового модифікування поверхні кремнезему за стехіометрією реакції:



Ступінь модифікування поверхні кремнезему триметилсилільними групами (надалі — ступінь модифікування) визначали за допомогою ІЧ-спектрометрії. Використовували спектрофотометр Spesord M80 з діапазоном хвильових чисел 4000—200 см⁻¹. Для реєстрації ІЧ-спектрів зразки пресувалися в пластинки розміром 28×8 мм і масою приблизно 25 мг. Ступінь модифікування визначали за формулою $\Theta = \Theta_{\max} D_x / D_{\max}$, де D_x і D_{\max} — інтегральна густина аналітичного піку в області 2968 см⁻¹ досліджуваного зразка і зразка з максимальним прищепленням СН₃-груп відповідно, Θ_{\max} — максимальний ступінь модифікування (прийнятий за 1).

Гідрофобність зразків визначали за допомогою вимірювання теплот змочування водою та деканом методом мікрокалориметрії з використанням калориметру ДАК-1 типу Кальве [16]. Зразки для досліджень готували методом вакуумування і одночасного прожарювання в спеціальних ампулах при температурі 130 °С протягом 2 год для видалення фізично сорбованої води, після чого ампули запаювали та поміщали в комірки калориметра з водою або деканом. Маса зразків в ампулі складала 0.1—0.15 г, рідину для змочування (воду або декан) зразка брали в кількості 3 мл. Для кожного зразка проводили по 2–3 паралельних вимірювання та розраховували середнє значення теплоти змочування водою або деканом. Помилка вимірювання складала не більше 5 %.

Питому поверхню зразків визначали методом низькотемпературної десорбції аргону [17].

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. В ІЧ-спектрах отриманих зразків модифікованого кремнезему збільшення інтегральної інтенсивності смуги поглинання 2968 см⁻¹ (рис. 1), яка відповідає коливанням С–Н-зв'язків прищеплених до поверхні кремнезему триметилсилільних груп, корелює зі збільшенням кількості ГМДС у реакційній суміші (таблиця). Оскільки в процесі реакції відбувається заміщення силанольних поверхневих груп на триметилсилільні, відповідно знижується інтенсивність смуги поглинання 3750 см⁻¹, яка відповідає коливанням О–Н-зв'язків поверхневих гідроксильних груп кремнезему (рис. 1). Проте для більш коректної оцінки ступеня покриття в таблиці наведено співвідношення інтегральної інтенсивності смуг 2968 та 3750 см⁻¹ до інтегральної інтенсивності смуги

Значення інтегральних інтенсивностей деяких піків в ІЧ-спектрах для модифікованих зразків пірогенного кремнезему, їх питома поверхня, теплоти змочування водою та деканом, коефіцієнт гідрофільності

Зразок	$C_{\text{ГМДС}}, \text{ ммоль/1г SiO}_2$	I_{3750}	I_{2968}	I_{1865}	I_{3750}/I_{2968}	I_{3750}/I_{1865}	I_{2968}/I_{1865}	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	Q_w	Q_d	K
									Дж/г		
SiO ₂	0	8.46	0	11.21	—	0.75	0	285	44.0	15.7	2.9
P1	0.0315	7.43	1.18	13.78	6.30	0.54	0.086	282	43.1	14.9	2.8
P2	0.063	5.57	1.81	10.63	3.08	0.52	0.17	275	37.2	13.9	2.7
P3	0.126	3.97	3.81	10.30	1.04	0.39	0.37	270	21.9	13.8	1.6
P4	0.173	6.01	6.26	11.89	0.96	0.51	0.53	275	29.5	15.2	1.9
P5	0.221	2.75	8.21	12.54	0.33	0.22	0.65	250	26.6	13.5	1.9
P6	0.268	5.21	10.82	14.07	0.48	0.37	0.77	245	15.0	13.5	1.1
P7	0.315	0.61	12.46	11.30	0.049	0.054	1.10	250	4.60	12.8	0.36
P8	0.689	0	20.48	16.61	0	0	1.23	243	3.90	12.2	0.32

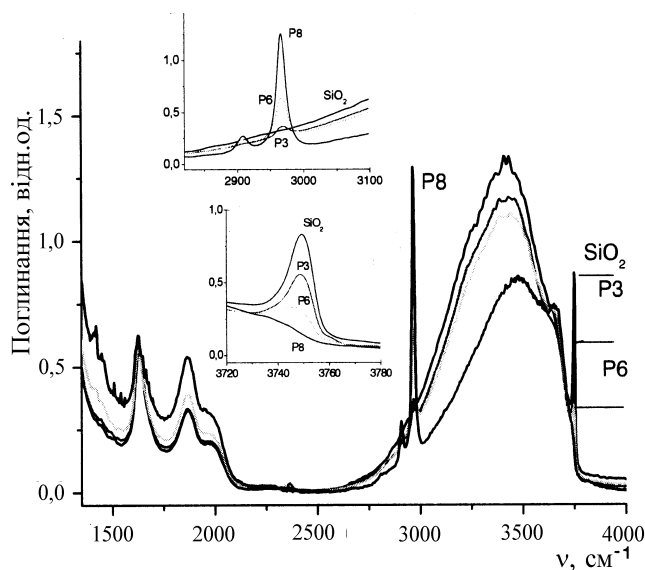


Рис. 1. ІЧ-спектри кремнеземів, модифікованих ГМДС рідкофазним методом, з різним ступенем заміщення силанольних на триметилсилільні групи (умовні позначення зразків – у таблиці).

1865 см^{-1} , яка відповідає валентним коливанням Si–O і визначається загальною кількістю кремнезему. Побічні продукти реакції леткі і легко видаляються при 130 °C (температурі прогріву реакційної суміші), тому зростання інтенсивності смуги 2968 см^{-1} можна віднести тільки до привитих на поверхні метильних груп. Інтегральна інтенсивність смуги 3750 см^{-1} корелює з кількістю полярних силанольних груп на поверхні, а 2968 см^{-1} відповідає кількості неполярних гі-

рофобних CH_3 -груп. При аналізі ІЧ-спектру визначали інтегральну інтенсивність обох вищезазначених смуг, нормуючи її на загальну кількість кремнезему (таблиця). Проте в процесі перебігу реакції кількість поверхневих OH- та CH_3 -груп змінюється антибатно, оскільки відбувається заміщення силанольних груп на триметилсилільні.

За співвідношенням I_{3750}/I_{1865} та I_{2968}/I_{1865} визначено ступінь покриття поверхні триметилсилільними групами, приймаючи за 1 зразок, в ІЧ-спектрі якого не спостерігалось смуги 3750 см^{-1} внаслідок повного заміщення поверхневих силанольних груп на триметилсилільні. На рис. 2 наведено залежність ступеня покриття поверхні зразків триметилсилільними групами від кількості доданого в реакційну суміш ГМДС. Результати розрахунків ступеня модифікування поверхні за інтегральною інтенсивністю смуг 3750 та 2968 см^{-1} добре корелюють між собою, проте ступінь покриття поверхні виявився дещо меншим за розрахований за стехіометричним співвідношенням, що може бути пояснено наявністю на поверхні вихідного кремнезему води, здатної до взаємодії з ГМДС. Повного покриття поверхні триметилсилільними групами вдається досягти тільки при надлишку ГМДС у реакційній суміші.

Для модифікованих триметилсилільними групами кремнеземів спостерігається тенденція до зменшення величини питомої поверхні зі збільшенням ступеня покриття поверхні метильними групами (таблиця). Проте таке зниження досить незначне: величина питомої поверхні

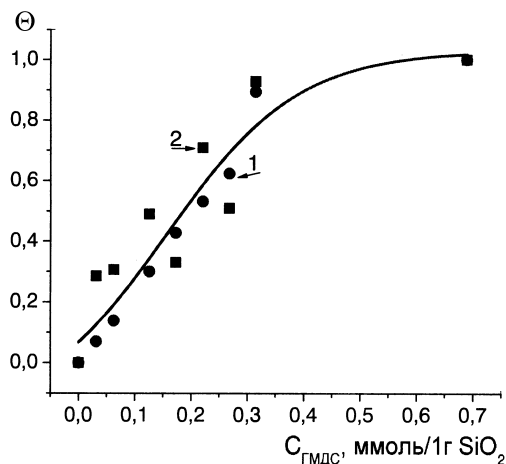


Рис. 2. Залежність ступеня покриття поверхні зразків, отриманих рідкофазним методом, від доданої кількості ГМДС: ступінь покриття розраховано по інтегральній інтенсивності піку 2968 cm^{-1} (CH_3) (1) та 3750 cm^{-1} (OH) (2) для ІЧ-спектрів, нормованих по піку 1868 cm^{-1} (Si-O).

зменшується на 15 % при повному покритті поверхні метильними групами.

Будова поверхні твердого тіла, а саме наявність на поверхні тих чи інших функціональних груп, визначає взаємодію поверхні з іншими речовинами. Зміна функціональних груп поверхні дає можливість змінювати гідрофільно-гідрофобний баланс поверхні і впливати на змочування поверхні водою або неполярними рідинами. Оскільки полярні силанольні групи поверхні кремнезему носять гідрофільний характер [1], вони будуть давати основний внесок в теплоту змочування полярної рідиною (водою). Як відомо, енергія полярних взаємодій істотно перевищує енергію неполярних [13]. Триметилсилільні групи є групами гідрофобними [1] і їх інтенсивність взаємодії з водою, а відповідно, і теплота змочування є мінімальною. В той же час взаємодія цих груп з неполярним деканом визначається силами Ван-дер-Ваасльса, і теплота змочування деканом залежить переважно від питомої поверхні зразка. Тому для модифікованих кремнеземів саме співвідношення між поверхневими силанольними і триметилсилільними групами визначає гідрофільно-гідрофобний баланс поверхні.

Поверхня твердого тіла змочується рідиною у випадку, якщо молекули рідини взаємодіють з молекулами твердого тіла сильніше, ніж

між собою. При повному змочуванні розтікання відбувається доти, поки рідина на покриває всю поверхню твердого тіла, або поки шар рідини не стане мономолекулярним. Якщо молекули рідини взаємодіють одна з одною значно сильніше, ніж з молекулами твердого тіла, розтікання не відбувається. Між цими двома крайніми випадками можливі перехідні випадки неповного змочування, коли крапля утворює з плоскою поверхнею твердого тіла певний рівноважний кут, який називається краєвим кутом, або кутом змочування. Як у плоских поверхнях, так і у високодисперсних матеріалів внаслідок утворення міжфазної поверхні між рідиною та твердим тілом зменшується вільна поверхнева енергія системи. Відповідно, із двох рідин краще змочує дану поверхню та, при розтіканні якої поверхнева енергія системи зменшується на більшу величину. Зменшення поверхневої енергії приводить до виділення тепла в процесі змочування. Теплота змочування 1 cm^2 поверхні зазвичай коливається від 10^{-3} до 10^{-5} Дж. Тепловий ефект змочування згідно з рівнянням Гіббса-Гельмгольца дорівнює:

$$q = \sigma - T \frac{d\sigma}{dT}, \quad (2)$$

де q — тепловий ефект змочування; σ — поверхнева енергія; T — температура.

Оскільки змочування визначається співвідношенням молекулярних сил, що діють між молекулами кожної окремої рідини (поверхневий натяг), з одного боку, і між молекулами рідин і молекулами твердого тіла, з іншого, змочувати поверхню краще буде рідина, полярність молекул якої ближче до полярності поверхні твердого тіла. При заміні полярних силанольних груп поверхні на неполярні метильні групи змінюється полярність поверхні і, відповідно, інтенсивність взаємодії з полярними і неполярними речовинами.

На рис. 3 наведено залежність теплот змочування водою та деканом від ступеня покриття поверхні триметилсилільними групами. Для теплот, розрахованих на 1 г зразку, спостерігається тенденція до різкого зменшення теплоти змочування водою та незначного зменшення теплоти змочування деканом зі збільшенням ступеня покриття поверхні триметилсилільними групами (рис. 3,а). Оскільки процес змочування по-

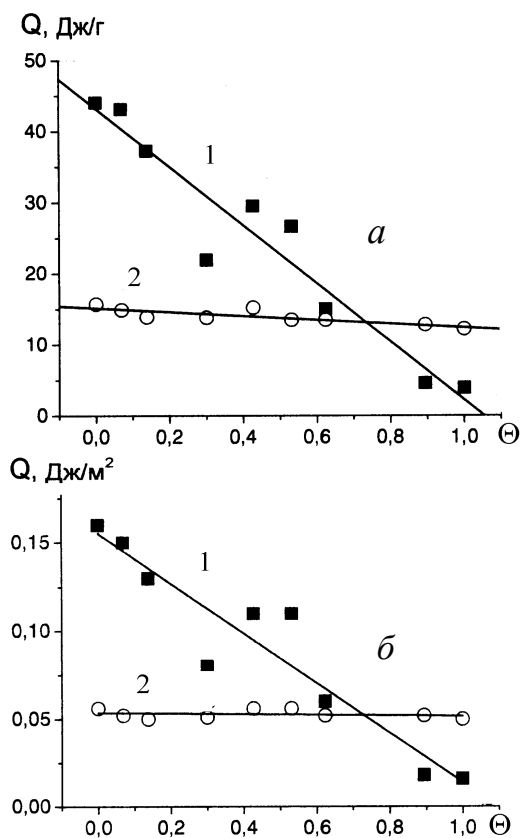


Рис. 3. Залежності теплоти змочування водою (1) та деканом (2), розраховані на 1 г модифікованого кремнезему (а) та 1 м^2 його поверхні (б), від ступеня покриття поверхні.

в'язаний зі зміною вільної енергії системи внаслідок зміни границі розділу фаз тверде тіло/повітря на тверде тіло/рідина, його величина завжди пропорційна площі поверхні зразка, що взаємодіє з рідиною. Тому для того, щоб відокремити вплив величини питомої поверхні від впливу природи поверхні на теплоту змочування, наведено залежність теплот змочування водою та деканом, розрахованих на 1 м^2 поверхні досліджуваних зразків (рис. 3, б). В цьому випадку залишається тенденція до зменшення теплоти змочування водою зі збільшенням ступеня покриття поверхні триметилсилільними групами внаслідок заміни полярних силанольних груп на неполярні триметилсилільні, але теплота змочування деканом, розрахована на 1 м^2 , залишається незмінною для зразків з різним ступенем модифікування.

Крім інтенсивності взаємодії молекул ріди-

ни з твердою поверхнею, на змочування впливає і поверхневий натяг, який визначає взаємодію молекул рідини між собою. Поверхневий натяг декану 23.89 кН/м ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) набагато менший за поверхневий натяг води 72.75 кН/м , що означає, що декан легше змочує тверді поверхні, тобто для змочування деканом твердої поверхні потрібно набагато менша інтенсивність взаємодії між молекулами декану і поверхні. Так, для вихідного кремнезему теплота змочування деканом суттєво нижча за теплоту змочування водою (рис. 3). Це відповідає тому, що на поверхні кремнезему кількість полярних силанольних груп, які інтенсивно взаємодіють з водою, є максимальною. Оскільки теплота змочування може слугувати характеристикою спорідненості рідини і поверхні твердого тіла та здатності рідини змочувати поверхню, можна сказати, що збільшення ступеня модифікування кремнезему зменшує змочуваність поверхні водою. Для повністю модифікованих зразків, як видно з рис. 3, при змочуванні деканом виділяється більше теплоти, ніж при змочуванні водою, з чого випливає, що в даному випадку декан краще змочує поверхню.

Гідрофільно-гідрофобні властивості поверхні зручно характеризувати через коефіцієнт гідрофільності для виключення впливу величини питомої поверхні. Коефіцієнт гідрофільності дорівнює співвідношенню $K = Q_w / Q_d$. Прийнято призначенні $K < 1$ зразки вважати гідрофобними [9]. Оскільки змочування як водою, так і деканом відбувається для зразків з однаковою поверхнею, коефіцієнт гідрофільності залежить тільки від природи поверхні. Зміна балансу між гідрофільними та гідрофобними поверхневими групами істотно впливає на величину коефіцієнта гідрофільності (таблиця).

Як можна побачити з рис. 4, величина коефіцієнту гідрофільності зменшується практично в 10 разів: від 2.9 для вихідного кремнезему до 0.3 для кремнезему зі ступенем модифікування 1.0 (тобто повною заміною силанольних груп на триметилсилільні). В той же час при ступенях модифікування поверхні, менших за 0.7, зразки залишаються гідрофільними ($K > 1$) і стають гідрофобними тільки за умови практично повної відсутності силанольних груп на поверхні. Це свідчить, що екранування поверхневих силанольних груп від їх взаємодії з водою привитими триметилсилільними групами не відбувається,

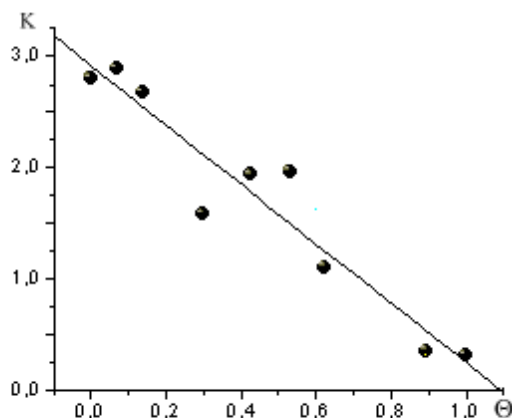


Рис. 4. Залежність коефіцієнта гідрофільності від ступеня модифікування поверхні.

вони повністю доступні для взаємодії з водою в умовах дослідження (при відсутності повітря в ампулі) і внесок полярної взаємодії в загальну теплоту змочування є визначальним.

ВИСНОВКИ. Таким чином, з проведених досліджень випливає, що заміна силанольних поверхневих груп пірогенного кремнезему на триметилсилільні приводить до зниження гідрофільних властивостей кремнезему зі збільшенням ступеня модифікування поверхні, що виражається в істотному зменшенні теплоти змочування водою. При цьому, згідно з величиною коефіцієнта гідрофільності, поверхня стає гідрофобною тільки при ступені покриття поверхні триметилсилільними групами 0.7 і вище. За даними ІЧ-спектроскопії, кількість силанольних груп на поверхні кремнезему при такому ступені модифікування незначна. Для вихідного гідрофільного кремнезему теплота змочування водою вища за теплоту змочування деканом майже в 3 рази, що обумовлено істотним внеском в теплоту змочування полярних взаємодій між силанольними групами поверхні та молекулами води. Для гідрофобного кремнезему з максимальним ступенем покриття поверхні триметилсилільними групами теплота змочування поверхні деканом у 3 рази вища за теплоту змочування поверхні водою, що свідчить про те, що взаємодії з водою гідрофобної поверхні практично не відбувається навіть за умови відсутності повітря. При цьому теплота змочування деканом, розрахована на 1 м^2 , практично не змінюється для кремнеземів з різним ступенем гідрофобності. Тобто декан однаково добре змочує як гідрофі-

льні, так і гідрофобні поверхні за рахунок низького поверхневого натягу, проте теплота змочування невисока і поверхнева енергія системи зменшується менше, ніж у випадку змочування гідрофільної поверхні водою. Інтенсивність взаємодії води з гідрофільною поверхнею, вкритою силанольними групами, набагато вища, ніж при змочуванні такої поверхні деканом, проте, маючи високий поверхневий натяг, вода гідрофобні поверхні не змочує — теплота змочування такої поверхні порівняно з гідрофільною зменшується в 10 разів.

РЕЗЮМЕ. Методом жидкофазного хімічного модифікування пірогенного кремнезема гексаметилдисалазаном отримані образці кремнезема з різною ступеню заміщення поверхневих гідроксильних груп на триметилсилільні. Вияснено, що ступень модифікування поверхні кремнезема несуттєво впливає на величину теплоти смачивання деканом, приведену на 1 г модифікованого кремнезема, в той час як теплота смачивання водою суттєво зменшується з збільшенням ступеня покриття поверхні триметилсилільними групами. Гідрофобною поверхню кремнезему стає при ступені покриття триметилсилільними групами 0.7 і більше.

SUMMARY. By the method of liquid-phase chemical modification of fumed silica by hexametyldysalazan, samples of silica with different degree of substitution of surface hydroxyl groups on the trimethylsilyl groups were obtained. It was found that the degree of surface modification of silica insignificantly affect the value of heat of wetting by decane, adjusted to 1 g of modified silica, while the heat of wetting by water significantly decreases with the increase of the degree of surface coverage by trimethylsilyl groups. Silica surface becomes hydrophobic at the degree of covering by trimethylsilyl groups is 0.7 and more.

ЛІТЕРАТУРА

1. Айлер Р. Химия кремнезема: пер. с англ. -М.: Мир, 1982. -Ч. 1,2
2. Губкина Т.Г., Беляевский А.Т., Маслюбов В.А. // Вестн. МГУ, 2011. -14, № 4. -С. 767—773.
3. Кириченко О.В., Мальований М.С., Крип І.М. Наук. вісн. України: зб. наук.-техн. праць. -Львів: РВВ НЛТУ України. -2009. -19, №11. -С. 60—64.
4. Кремнеземы в медицине и биологии. Сб. науч. тр. под ред. А.А.Чуйко / Ин-т химии поверхности НАНУ, Ставропол. ГМИ. -Киев, 1993.
5. Сумм Б.Д., Горюнов В.Е. Физико-химические осно-

- вы смачивания и растекания. -М.: Химия, 1976.
6. Алиев А.Д., Бойнович Л.Б., Буховец В.Л. и др. // Российские нанотехнологии. -2011. -6, № 11–12. -С. 57–64.
 7. Gun'ko V.M., Mironyuk I.F., Zarko V.I. et al. // J. Colloid Interface Sci. -2001. -242, № 1. -P. 90–103.
 8. Jarvis N.L., Fox R.B., Zisman W.A., Fowkes F.M. // Amer. Chem. Soc. -1964. -43, № 1. -P. 317–340.
 9. Думанский А.В. Лиофильность дисперсных систем. -Киев: Изд-во АН УССР, 1960.
 10. Круглицкий Н.Н., Агабальянц Э.Г. Методы физико-химического анализа промывочных жидкостей. -Харків: Техніка, 1972.
 11. Вода в дисперсных системах / Под ред. Б.В.Дерягина. -М.: Химия, 1989.
 12. ГОСТ 14922-77. Аэросил. Технические условия. Порошенный кремнезем марки А-300. -М.: Изд-во стандартов, 1977.
 13. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. -М.: Химия, 1986.
 14. Воронина О.С., Пахлов Є.М., Малишева М.Л. Фізикохімія конденсованих систем і міжфазних границь: Зб. наук. праць. -Київ: Вид.-полігр. центр "Київський університет", 2003. -С. 117–120.
 15. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. -М.: Высш. шк., 1986.
 16. Кальве Э., Прат А. Микрокалориметрия. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
 17. Киселев А.В., Древинг В.П. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. -М.: Изд-во Моск. ун-та, 1973.

Київський національний університет
ім.Тараса Шевченка
Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка
НАН України, Київ

Надійшла 26.06.2013