

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԳԵՄԻԱ**
**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես **64, №2, 2011** Химический журнал
Армении

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.64:542.952

**МОДИФИКАЦИЯ КСЕРОГЕЛЕЙ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ
И КЕРАМИЧЕСКИХ МОНОЛИТОВ ПОЛИМЕРАМИ**

С. Г. ГРИГОРЯН, Л. Э. ТКАЧЕНКО, Р. С. ГРИГОРЯН и Г. Г. БАЛАЯН

Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии
НАН Республики Армения
Институт тонкой органической химии им. А.Л.Мнджояна
Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26
Факс: (374-10)285291, E-mail: grigstepan@yahoo.com

Поступило 19 VII 2010

Исследована модификация ксерогелей и обработанных органозолями керамических монолитов сшитыми полимерами на основе метилметакрилат-N,N'-гексаметиленбисакриламида, а также термически самосшивающимся полимером диметилвинилэтинилкарбинола (ДМВЭК). Показано, что наиболее высокие значения удельного объема пор наблюдаются в случае модификации ксерогеля и керамики с нанесенным слоем SiO₂ сшитым сополимером метилметакрилата и N,N'-гексаметиленбисакриламида. Найдено, что аддукт полимера ДМВЭК с малеиновым ангидридом, нанесенный на керамику, обработанную органозолом, и являющийся катионнообменным сорбентом, сорбирует значительное количество ионов меди (до 80%) при ~20% содержании полимерного аддукта на подложке. Исследована структура (ИКС) и морфология полученных композиционных сорбентов и показано, что нанесенные полимерные слои достаточно равномерно распределены в объеме пор монолита.

Рис. 3, табл. 1, библиограф. ссылки 6.

Интерес к применению монолитных сорбентов в хроматографии в качестве стационарной фазы обусловлен рядом преимуществ, таких, как высокая скорость подвижной фазы, эффективность разделения, возможность быстрого разделения, очистки и анализа смеси различных соединений. [1-4]. Модифицирование поверхности неорганических носителей полимерами существенно расширяет область их применения, в частности, в качестве сорбентов для хроматографии биополимеров.

Целью настоящего исследования являлось изучение процессов получения композиционных монолитных сорбентов, представляющих собой высокопористые проницаемые керамические монолиты и ксерогели диоксида кремния, модифицированные полимерами.

Экспериментальная часть

В работе использована монолитная подложка, представляющая собой армированную неорганическими волокнами высокопористую алюмосиликатную керамику с общей пористостью не менее 85%, полученную известными методами керамической технологии [5]. Ее пористая структура представлена сообщающимися макропорами микронных размеров при почти нулевом значении удельного объема сорбционных пор ($V_s < 0,1 \text{ см}^3/\text{г}$).

Тетраэтоксисилан с $T_{\text{кип}}=168^\circ\text{C}$, плотностью 0.934 г/см^3 , $n_D^{20} 1.382$, 1,6-гексаметилендиамин, акрилоилхлорид, а также полиэтиленгликоль (ПЭГ) с мол. массами 8000 и 400000 были закуплены из Aldrich. Были использованы коммерческие образцы (Cognis, Германия) 1-оксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты в виде 60% водного раствора (Tugripal SL) и поверхностно-активных веществ: диэтаноламид лауриновой кислоты и алкилбензолсульфонат натрия с содержанием 78 и 55% ПАВ, соответственно. ДМФ реактивной чистоты, а также ледяную уксусную кислоту использовали без предварительной очистки.

Сополимеризацию свежеперегнанного метилметакрилата марки “ч.” с N,N'-гексаметиленбисакриламидом на ксерогеле и керамическом монолите проводили в среде ДМФ при весовом соотношении мономеров 5:1 и 15% суммарной концентрации мономеров при 90°C в присутствии 2 вес.% перекиси бензоила в течение 6 ч. По окончании модифицированные сополимером подложки извлекали, отмывали последовательно ДМФ, этанолом, дистиллированной водой и снова этанолом, затем сушили в термощкафу при 100°C до постоянного веса. Количество полимера оценивалось гравиметрически – по привесу модифицированного сорбента.

Полимеризацию ДМВЭК на керамических подложках осуществляли в растворе изопропилового спирта или диметилформамида (ДМФ) с 15-50 вес.% ДМВЭК, в присутствии 1вес.% перекиси бензоила при 80°C в течение 4 ч, в колбе с обратным холодильником и дальнейшей сушкой от растворителя и непрореагировавшего мономера в термощкафу при 120°C (в ряде экспериментов – при 180°C) в течение 2 ч. По окончании полимеризации модифицированные полимерами композитные монолиты отмывались кипячением в дистиллированной воде в течение 2-3 ч, а термообработанные при 180°C образцы – изопропиловым спиртом. Ко-

личество иммобилизованного полимера оценивалось по привесу модифицированного монолита.

Иммобилизованный на керамической подложке полимерный аддукт ДМВЭК с малеиновым ангидридом получен нагреванием керамического монолита, модифицированного полимером ДМВЭК (предварительно термообработанного при 180°C), с двукратным мольным избытком малеинового ангидрида (относительно иммобилизованного полимера) в растворе метилэтилкетона в течение 20 ч при 80°C. Затем полученные образцы промывались дистиллированной водой и сушились до постоянного веса при 100°C.

Синтез N,N'-гексаметиленбисакриламида. К раствору 2,32 г (0.02 моля) 1,6-гексаметилендиамина и 1.6 г (0.04 моля) гидроокиси натрия в 90 мл дистиллированной воды при перемешивании эффективной мешалкой, при скорости перемешивания не менее 500 об/мин в течение нескольких минут прибавляли из капельной воронки раствор 3.3 мл (0.04 моля) акрилоилхлорида в 90 мл сухого толуола (высушенного над металлическим натрием). Реакционную смесь перемешивали еще в течение 5 мин после прибавления всего количества толуольного раствора хлорангидрида. Образовавшийся продукт белого цвета тщательно промывали дистиллированной водой, 1% раствором гидроокиси натрия и снова дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили сначала на воздухе, затем в вакууме при температуре не выше 60°C. Выход N,N'-гексаметиленбисакриламида 53%. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1650 (C=O), 3296-3300 (N-H, валентные), 1538-1540 (N-H, деформационные), 990 (CH=CH₂, внеплоскостные деформационные), 3068 (H-C=, валентные).

Условия получения ксерогелей диоксида кремния, монолитных керамических подложек, обработанных органозолями, и дальнейшая модификация полимерами приведены в таблице.

Методика определения задержки ионов меди. 0.20 мл 1М раствора Cu(II) (приготовленного из CuSO₄·5H₂O) добавляли с помощью микропипетки в колонку Эппендорфа, упакованную испытуемым сорбентом цилиндрической формы длиной 17 мм и диаметром 5.1 мм. Через 3 мин центрифугированием при 400 g производили разделение фаз и в жидкой фазе спектрофотометрически (с помощью спектрофотометра "SHIMADZU-1202" при длине волны 650 нм) определяли остаточное содержание ионов Cu(II).

ИК-спектры снимали на спектрометре "FTIR Avatar Nicolet". СЭМ снимки получены на сканирующем электронном микроскопе "TESCAN 3115".

Результаты и их обсуждения

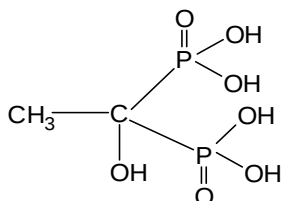
В предыдущей работе [6] нами был исследован синтез ксерогелей SiO_2 золь-гель методом с использованием тетраэтоксисилана (ТЭОС) в качестве прекурсора и нанесение кремнеземных слоев на монокристаллические подложки модификацией последних органозолями. Органозоли на основе прекурсорных систем ТЭОС–ПЭГ(8000)–уксусная кислота–вода, ТЭОС–алкилбензолсульфонат натрия– HNO_3 –вода, ТЭОС–диэтаноламид лауриновой кислоты– HCl –вода были выбраны в качестве наиболее оптимальных. Система ТЭОС–диэтаноламид лауриновой кислоты– HCl –вода использовалась только для модификации керамических монокристаллов, поскольку полученные на ее основе ксерогели сразу растрескивались на стадии сушки геля. В случае первых двух систем гелеобразование проводили при 60°C в течение 24 ч, затем созревание геля проводили в 0.1М растворе аммиака, далее промывали дистиллированной водой и сушили сначала на воздухе, затем в сушильном шкафу при 60, 80, 100, 150, 200, 400°C , а в ряде случаев и при 600°C , при постепенном поднятии температуры и выдержки при вышеуказанных температурах в течение не менее 2 ч. Следует отметить, что ксерогели, полученные на основе золя с применением ПАВ–алкилбензолсульфоната натрия, в процессе сушки при 400°C равномерно окрашивались в блестящий черный цвет, что связано с частичным разрушением алкилбензолсульфоната натрия и образованием полимерных слоев, предположительно полисопряженных систем полиароматического строения. В пользу образования полисопряженной полиароматической структуры говорит присутствие в ИК- спектре наряду с интенсивными полосами поглощения валентных колебаний OH (силанольные группы) в области 3300 см^{-1} и SiO_2 в области 1063 см^{-1} широкой полосы поглощения полисопряженных ароматических колец в области $1590\text{--}1600\text{ см}^{-1}$. Полное выгорание полимера наблюдается при продолжительном нагревании (5–6 ч) при 600°C . При этом образуется прозрачный, почти бесцветный материал с удельным сорбционным объемом пор по бензолу $0.44\text{ см}^3/\text{г}$, в то время как термообработанный при 400°C материал черного цвета имел удельный сорбционный объем по бензолу $0.30\text{ см}^3/\text{г}$. Более низкие значения V_s сорбента после термообработки при 400°C связаны с частичным блокированием полиароматическим полимером сорбционных пор.

Как было показано в предыдущей статье [6], относительно более прочными являются отожженные ксерогели на основе золь-гелей состава ТЭОС–ПЭГ(8000)–уксусная кислота–вода, причем механическая прочность зависит от содержания ПЭГ, и наибольшая прочность достигается при введении 0.35 г ПЭГ в золь, содержащий 10 мл воды, 0.2 мл

уксусной кислоты и 5 мл (0.0224 моля) ТЭОС. При более высоких или низких содержаниях ПЭГ имеет место растрескивание ксерогелей при сушке. Следует указать, что ксерогели с оптимальным содержанием ПЭГ—преимущественно непрозрачные материалы белого цвета, тогда как ксерогели, полученные из золь с более высоким или низким содержанием ПЭГ,—это, главным образом, прозрачные материалы. Вероятно, цвет связан со структурными особенностями ксерогеля и его пористыми характеристиками.

В настоящей работе в качестве добавки для сравнения исследован также ПЭГ с более высокой молекулярной массой ~ 400000 , и показано, что ксерогели полученные на его основе и окончательно отожженные при 600°C , представляют собой достаточно прочные монолитные материалы белого цвета. Определение удельного объема пор по бензолу ($V_s=0.036$) показало, что они представляют собой макропористые материалы, не содержащие сорбционных пор. Как известно, полиэтиленгликоль влияет на формирование частиц SiO_2 на коллоидном уровне в процессе поликонденсации, способствуя образованию водородных связей между силанольными группами в пространственной сетке кремнезема, влияя на процесс порообразования и размер пор при дальнейшем отжиге ксерогеля. По всей вероятности, полиэтиленгликоли с высокой молекулярной массой при выгорании образуют пористую структуру с сообщающимися макропорами микронных размеров, о чем свидетельствуют также высокие значения водопоглощения полученного материала—142.8%, при почти нулевом значении V_s .

В качестве добавки в золь впервые исследована 1-оксиэтан-1,1-дифосфоновая кислота, обеспечивающая гидролиз с образованием геля, и одновременно являющаяся хелатирующим агентом:

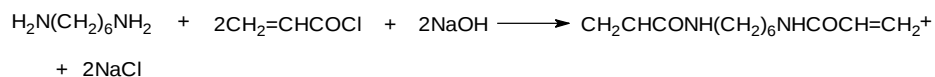


Показано, что замена уксусной кислоты в системе ТЭОС–ПЭГ(8000)–уксусная кислота–вода на 1-оксиэтан-1,1-дифосфоновую кислоту приводит к сокращению времени гомогенизации от 30 до 5 мин, однако точка гелеобразования наступает значительно позже—через 2 ч 30 мин вместо 1 ч 20 мин в случае уксусной кислоты. Механическая прочность ксерогеля с использованием 1-оксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты значительно более высокая, а в случае использования высокомолекулярного ПЭГ (400000) вместо ПЭГ(8000) и при окончательном отжиге материала при 600°C образуется монолит SiO_2 с макропористой структурой, также не содержащий сорбционных пор.

Модификация ксерогелей осуществлялась всеми тремя вышеприведенными системами органоzeлей, однако наиболее воспроизводимые результаты и наиболее высокие значения V_s достигнуты в случае органоzeля с применением алкилбензолсульфоната натрия. В последнем случае при однослойном нанесении органоzeля и при 32-35% содержании кремнеземных слоев удельный сорбционный объем пор (V_s) значительно превышает V_s керамических монолитов, модифицированных неорганическими кремнеzeлями с двукратным нанесением кремнеземных слоев: 0.35-0.40 против $\sim 0.2 \text{ см}^3/\text{г}$. Указанный состав органоzeля был выбран в качестве оптимального для модификации керамических монолитов с целью дальнейшего нанесения полимерных слоев.

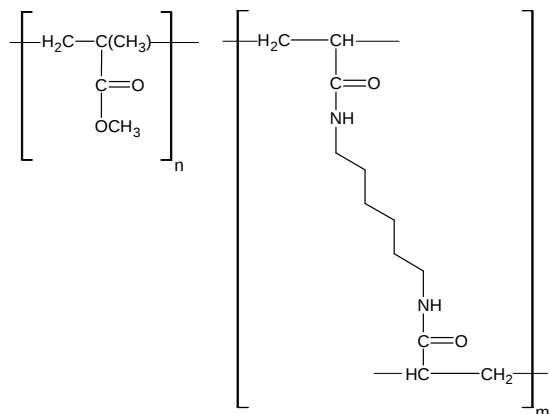
Поверхности монолитных подложек, полученных с использованием органоzeлей, покрывались полимерными слоями для улучшения сорбционных свойств композита. Пористые характеристики полученных материалов приведены в таблице. Для модификации подложек исследовались термически самосшивающийся полимер диметилвинилэтинилкарбинола (ДМВЭК) и полимер на основе метилметакрилата, сшитый N,N'-гексаметиленбисакриламидом.

Исследована сополимеризация метилметакрилата с N,N'-гексаметиленбисакриламидом как на керамическом монолите, так и на ксерогеле. N,N'-Гексаметиленбисакриламид является сшивающим агентом для метилметакрилата. Синтез N,N'-гексаметиленбисакриламида осуществлен на границе раздела фаз (водной и толуольной) по реакции Шоттена-Баумана:



В описанном в литературе методе получения N,N'-гексаметиленбисакриламида в качестве акцептора HCl (основания) используется триэтиламин [7]. Выходы продукта реакции близкие – 53-56%.

Сополимеризацию метилметакрилата с N,N'-гексаметиленбисакриламидом на ксерогеле и керамическом монолите проводили в среде ДМФ при весовом соотношении мономеров 5:1 и 15% суммарной концентрации мономеров при 90°C.



Электронно-микроскопическое исследование структуры модифицированного сополимером керамического монолита (снимки сделаны на различных поперечных и продольных срезах монолитов) показало (рис. 1), что сополимер равномерно распределен в объеме пор монолита.

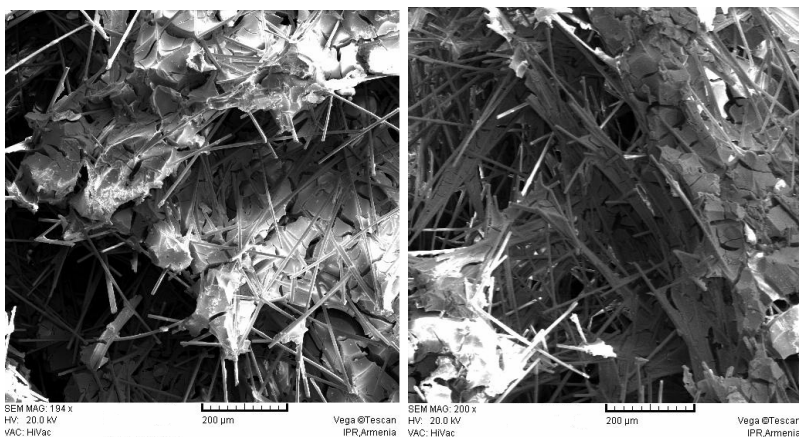
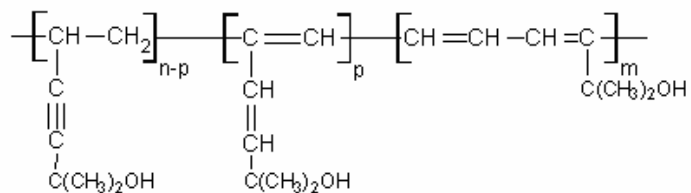


Рис. 1. СЭМ снимки керамического монолита, модифицированного сополимером метилметакрилатом с N,N'-гексаметиленбисакриламидом на поперечном и продольном разрезах композита.

Исследована модификация керамических монолитов полимерами ДМВЭК.



Все полученные композитные органокерамические монолиты были интенсивно окрашены от желтого до темно - коричневого цвета в зависи-

мости от температуры обработки, что связано с присутствием в структуре полимера участков сопряженных двойных связей.

В ИК-спектре модифицированного полимером ДМВЭК керамического монолита, наряду с валентными колебаниями ОН (силанольные группы) в областях 3300 см^{-1} и SiO_2 в области 1063 см^{-1} , присутствуют полосы поглощения ОН групп с максимумом в области 3350 см^{-1} , широкая полоса поглощения полисопряженных $\text{C}=\text{C}$ связей в области $1610\text{--}1680\text{ см}^{-1}$, полоса поглощения нетерминальной ацетиленовой $\text{C}\equiv\text{C}$ связи в области 2230 см^{-1} , особенно сильно выраженная в случае не термообработанного полимера, что свидетельствует в пользу увеличения участков полисопряженных $\text{C}=\text{C}$ связей при термообработке.

Электронно-микроскопическое исследование структуры модифицированных монолитов (снимки сделаны на различных поперечных и продольных срезах монолитов) показало достаточно равномерное распределение нанесенного полимера в объеме пор монолита (рис. 2).

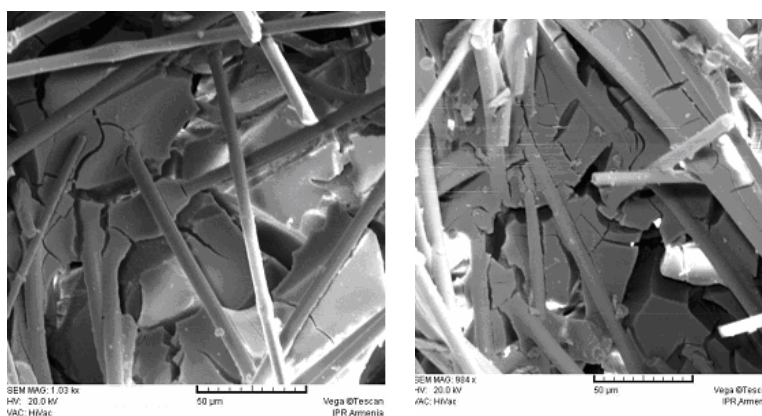
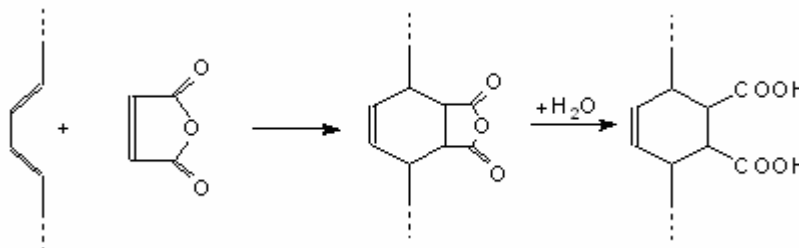


Рис. 2. СЭМ снимки керамического монолита, модифицированного сшитым полимером ДМВЭК, на поперечном и продольном разрезах композита.

Для функционализации полимера с целью получения катионообменного органокерамического сорбента проведена реакция диенового синтеза полимера ДМВЭК, предварительно термообработанного при 180°C , с малеиновым ангидридом. В ИК-спектре аддукта присутствует полоса поглощения карбоксильной группы в области 1700 см^{-1} и очень широкая размытая полоса в области $2700\text{--}2500\text{ см}^{-1}$.



Таблица

Пористые характеристики ксерогелей и модифицированных монолитов

№	Условия модификации	Водо- поглоще- ние, %	Открытая порис- тость, $P_v\%$	Удельный объем пор по бензолу, $V_s, \text{см}^3/\text{г}$	Кажущая- ся плот- ность, $\rho, \text{г}/\text{см}^3$
1	Монолитный ксерогель на основе золя, содержащего 10 мл воды, 0.35 г ПЭГ 8000, 0.2 мл уксусной кислоты и 5 мл (0.0224 моля) ТЭОС. Гелеобразование при 60°C. Сушка ксерогеля при 400°C в течение 4 ч.	389.80	88.59	0.85-0.98	0.227
2	Монолитный ксерогель на основе золя, содержащего 10 мл воды, 0.35 г ПЭГ 400000, 0.1 мл 1-оксизтан-1,1-дифосфоновой кислоты и 5 мл (0.0224 моля) ТЭОС. Гелеобразование при 60°C. Сушка ксерогеля при 600°C в течение 4 ч.	142.8	70.77	0.036	0.496
3	Алюмосиликатная керамика, модифицированная гелем на основе золя, содержащего 10 мл воды, 0.7 г ПЭГ, 0.2 мл уксусной кислоты и 5 мл (0.0224 моля) ТЭОС. Сушка при 200°C в течение 10 ч до постоянного веса. Привес 26.7%	156.1	76.63	0.21	0.490
4	Алюмосиликатная керамика, модифицированная гелем на основе золя, содержащего 1.3 мл этанола, 3.2 мл воды, 1.7 г диэтаноламида лауриновой кислоты, 0.3 мл соляной кислоты, 5 мл ТЭОС. Сушка при 200°C в течение 10 ч до постоянного веса. Привес 40%	261.30	82.73	0.30	0.32
5	Алюмосиликатная керамика, модифицированная гелем на основе золя, содержащего 5 мл 1 мол/л азотной кислоты, 1 г алкилбензолсульфоната натрия и 7 мл (0.0224 моля) ТЭОС. Сушка при 400°C в течение 10 ч до постоянного веса. Привес 37%	363.7	94.25	0.40	0.28
6	Сополимеризация метилметакрилата с N,N'-гексаметиленбисакриламидом (5:1 вес.) из 15% раствора в ДМФ в присутствии 2% ПБ при 90-100°C на ксерогеле по п. 1. Выход полимера 11%.	376.0	85.54	0.820	0.227
7	Сополимеризация метилметакрилата с N,N'-гексаметиленбисакриламидом (5:1 вес.) из 15% раствора в ДМФ в присутствии 2% ПБ при 90-100°C на керамике по п. 5. Выход полимера 19.8%.	217.2	83.2	0.385	0.383
8	Гомополимеризация ДМВЭК из 15-50% раствора в ДМФ в присутствии 2 вес.% ПБ при 80°C и последующей термообработке при 170°C на керамике по п. 4. Выход полимера 19-60%.	162.6	78.0	0.07	0.48

Полученные сорбенты на основе керамического монолита с иммобилизованным аддуктом ПДМВЭК испытывали на задержку ионов меди из 1М раствора сульфата меди. На рис. 3 представлена зависимость задержки ионов меди от количества нанесенного полимера. Аддукт полимера ДМВЭК с малеиновым ангидридом, нанесенный на керамику, обработанную органозолом, и являющийся катионнообменным сорбентом, сорбирует значительное количество ионов меди (до 80%) при ~20% содержании полимерного аддукта на подложке.

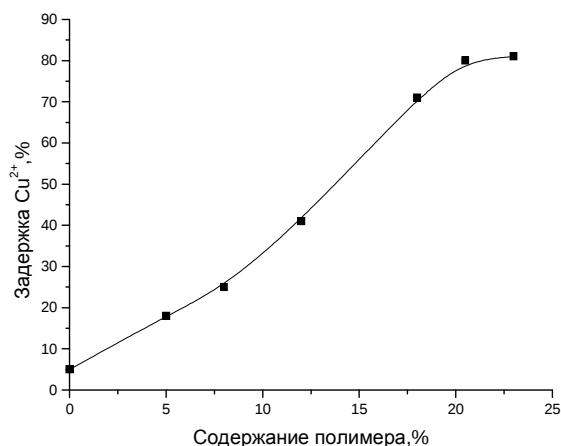


Рис. 3. Кривая зависимости задержки ионов меди композита на основе керамического монолита, модифицированного аддуктом ПДМВЭК с малеиновым ангидридом.

Пористые характеристики ксерогелей и керамических монолитов, модифицированных органозолями и полимерами, приведены в таблице.

Как видно из таблицы, ксерогель с использованием в качестве порообразователя низкомолекулярного ПЭГ 8000, по сравнению с ксерогелем с использованием ПЭГ 400000, обладает значительно более высокой сорбционной емкостью по бензолу: 0.90 против 0.036 $\text{см}^3/\text{г}$ (табл., образцы 1 и 2). Это свидетельствует о том, что в случае более высокомолекулярного ПЭГ образуется макропористая структура. Наиболее высокие значения удельного объема пор по бензолу наблюдаются в случае модификации ксерогеля и керамики с нанесенным слоем SiO_2 сшитым сополимером метилметакрилата с N,N'-гексаметиленбисакриламидом (табл., образцы 6 и 7).

Таким образом, с целью получения композиционных сорбентов была изучена модификация пористых ксерогелей диоксида кремния и керамических монолитов полимерами, исследованы пористые характеристики, структура и морфология сорбентов.

**ՄԻԼԻՑԻՈՒՄԻ ԴԻՕՔՍԻԴԻ ՔՍԵՐՈԺԵԼԻ և ԿԵՐԱՄԻԿԱԿԱՆ ՄՈՆՈԼԻԹՆԵՐԻ
ՍՈԴԻՖԻԿԱՅՈՒՄԸ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐՈՎ**

Ս. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Լ. Է. ՏԿԱՉԵՆԿՈ, Ռ. Ս. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Հ. Գ. ԲԱԼԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված է սիլիկոն դիօքսիդի քսերոժելի և կերամիկական մոնոլիտների մոդիֆիկացումը մեթիլմետակրիլատ-N,N'-հեքսամեթիլենբիսակրիլամիդի և դիմեթիլվինիլէթինիլ-կարբինոլի կարված պոլիմերներով: Ուսումնասիրված են ստացված սորբենտների ծակոտկենային և սորբցիոն հատկությունները:

**SILICA XEROGELS AND CERAMIC MONOLITHS MODIFICATION
BY POLYMERS**

S. G. GRIGORYAN, L. E. TKACHENKO, R. S. GRIGORYAN and H. G. BALAYAN

The Scientific and Technological Centre of Organic
and Pharmaceutical Chemistry NAS RA

A.L. Mnjoyan Institute of Fine Organic Chemistry
26 Azatutyan Str., Yerevan, 0014, Armenia

Fax: (374-10)285291, E-mail: grigstepan@yahoo.com

Silica xerogels and modified by organosols ceramic monoliths modification by cross-linked polymers of methyl methacrylate-N,N'-hexamethylenebisacrylamide as well as by self-cross-linked polymer of dimethylvinylethynylcarbinol (DMVEC) has been studied. The highest pore volume was observed for ceramic monoliths coated by SiO₂ layers and silica xerogels both modified by cross-linked polymer of methyl methacrylate-N,N'-hexamethylenebisacrylamide. It has been found out that ceramic monoliths modified by organosols and coated by addition product of maleic anhydride and poly(DMVEC) are cation type sorbents, which are able to adsorb the significant amount of copper ions (up to 80%) at ~20% content of the polymer product on the support. Structure (IR spectra) and morphology of the obtained composite sorbents have been studied, and it has been shown that the polymer layers are uniformly distributed in the pore volume of the monolith.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Svec F.* // LC GC LC Column Technology Supplement, 2004, №3, p. 18.
- [2] *Tanaka N., Kobayashi H., Ishizuka N., Minakuchi H., Nakanishi K., Hosoya K., Ikegami T.* // J. Chromatogr., 2002, v. A 965, c. 35.
- [3] *Lubda D., Cabrera K.* // LC GC Europe, 2001, №12, p. 2.
- [4] *Calleri E.* // J. of Chromatogr., 2004, № 1-2, p.93.
- [5] *Lukin E.S.* // Glass and Ceramics (in Russian), 2003, №3, c.17.
- [6] *Григорян С.Г., Автандилян С.С., Григорян Р.С., Балаян Г.Г.* // Хим.ж. Армении, 2011, т. 64, №1, с. 16.
- [7] *Suk Kee Lee, Woo Sik Kim.* // J.of Korean Ind. & Eng. Chemistry, 1997, v. 8, №6, p. 1054.