

### ПОЛІМОРФНІ ТА КРИСТАЛІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ПОЛІСТРОНЦІОСИЛОКСАНІВ І ПОЛІБОРАСИЛОКСАНІВ ЗА УМОВ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕСУ

**В. В. Малишев, Д.-М. Я. Брускова, С. В. Клименко, В. С. Клименко**

Університет «Україна»

вул. Львівська, 23, м. Київ, 03115, Україна. E-mail: victor\_malyshev@mail.ru

Розглянуто питання визначення впливу природи органічного розчинника (протонодонорних спиртів – 2-пропанол, 2-етоксietанол, протоноакцепторних кетонів – ацетон, метилетилкетон і неполярного диметилформаміду) на склад, структуру і поліморфні перетворення полістронціосилоксанів, що утворюються за умов золь-гель процесу з тетраетоксисилану і стронцій хлориду, а також на склад, структуру і кристалічні перетворення поліборасилоксанів, що утворюються в процесі золь-гель синтезу з тетраетоксисилану і борної кислоти. Методом ІЧ-спектроскопії показано, що природа органічного розчинника визначає напрям подальших перетворень первинних полістронціосилоксанів та первинних ксерогелей за умов високих температур. Методом рентгенофазного аналізу доведено, що термообробка ксерогелей за високих температур переважно призводить до кварцової фази. За даними кількісного аналізу показано, що вплив розчинника на ступінь кристалізації визначається його нуклеофільністю, електрофільністю, просторовою будовою і молекулярним об'ємом. На основі аналізу сорбційного водопоглинання поліборасилоксанів показано, що природа органічного розчинника також суттєво впливає на їхні структурно-сорбційні характеристики.

**Ключові слова:** поліморфні перетворення, кристалічні перетворення, полістронціосилоксани, поліборасилоксани, золь-гель процес.

### ПОЛІМОРФНЫЕ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИСТРОНЦИОСИЛОКСАНОВ И ПОЛИБОРАСИЛОКСАНОВ В УСЛОВИЯХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕССА

**В. В. Малышев, Д.-М. Я. Брускова, С. В. Клименко, В. С. Клименко**

Университет «Украина»

ул. Львовская, 23, г. Киев, 03115, Украина. E-mail: victor\_malyshev@mail.ru

Рассмотрены вопросы определения влияния природы органического растворителя (протонодонорных спиртов, протоноакцепторных кетонів и неполярного диметилформамида) на состав, структуру и полиморфные превращения полистронциосилоксанов, образующихся в условиях золь-гель процесса из тетраэтоксисилана и стронций хлорида. Методом ИК-спектроскопии показано, что природа органического растворителя определяет направление дальнейших преобразований первичных полистронциосилоксанов в условиях высоких температур. Методом рентгенофазного анализа доказано, что термообработка ксерогелей при высоких температурах преимущественно приводит к кварцевой фазе. По данным количественного анализа показано, что влияние растворителя на степень кристаллизации определяется его нуклеофильностью, электрофильностью и пространственным строением. Рассмотрены вопросы определения влияния природы органического растворителя (ацетон, метилетилкетон, 2-пропанол, 2-этоксietанол, диметилформамид) на состав, структуру и кристаллические преобразования полиборасилоксанов, образующихся в процессе золь-гель синтеза с тетраэтоксисилана и борной кислоты. Методом ИК-спектроскопии показано, что природа органического растворителя в условиях высоких температур определяет направление дальнейших преобразований первичных ксерогелей. Показано, что влияние природы растворителя на степень кристаллизации полиборасилоксанов определяется его нуклеофильностью, электрофильностью и молекулярным объемом. На основе анализа сорбционного водопоглощения полиборасилоксанов показано, что природа органического растворителя также существенно влияет на их структурно-сорбционные свойства.

**Ключевые слова:** полиморфные превращения, кристаллические преобразования, полистронциосилоксаны, полиборасилоксаны, золь-гель процесс.

**АКТУАЛЬНІСТЬ РОБОТИ.** За нашого часу 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, особливу зацікавленість надає можливість регулювання топологічних особливостей поліметалосилоксанових структур, які утворюються у разі гідролітичної полісоконденсації тетраалкоксисиланів із солями металів у неводних розчинниках [3]. Щодо процесу гідролізу з утворен-

ням кінцевих продуктів заданої будови і певними властивостями, то питання є достатньо складним [4].

Одним із чинників, що дозволяє контролювати перебіг процесу є природа органічного розчинника [5]. Вплив розчинника визначається його характеристиками, такими як просторова будова, донорно-акцепторні властивості, діелектрична проникність, здатність витискати молекулу води із сольватної оболонки протону або аніону ОН<sup>-</sup>, сорбуванність кремнеземним гелем, тощо.

Варіювання цих параметрів дозволяє спрямовано змінювати енергію активації процесу гідролітичної полісоконденсації, склад, структуру і властивості оксидних фаз, що формуються на ранішніх стадіях золь-гель процесу.

Сукупність цих чинників і визначає цінні властивості кінцевого продукту реакції.

Неорганічні полістронціосилоксани (ПСС), які побудовані з фрагментів – Si–O–Sr–O– (разом зі стронцій силкатами) до тепер не синтезовані. Проте достатня увага приділяється їхнім органічним аналогам, що мають біля атомів Силіцію вуглеводневий залишок [6, 7]. Такі сполуки синтезовані конденсацією фенілтрихлорсилану зі стронцій ацетатом [8] або у разі взаємодії триметилетоксисилану зі стронцій ацетатом [9, 10].

У дослідженнях структурної організації твердих матеріалів на нанометровому рівні важливе місце належить золь-гель процесу [11, 12]. У разі конструювання наноматеріалів і наносистем цей метод має важливі переваги [13]. Проте, золь-гелеві системи багатofакторні і термодинамічно нестійкі, а формування нанодисперсної фази відбувається в них віддалік від стану рівноваги і дуже важко прогнозується. Оптимізація синтезу наноматеріалів із 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 [14–17].

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

У продовженні дослідження за цим напрямом [14–17], як гетероатом в гетеросилоксанових системах був вибраний Бор. Вибір цього гетероатому визначили відомі прикладні властивості його в аналогічних системах, раніш добутих на основі методів класичного високотемпературного синтезу [6, 7].

Мета роботи – визначити вплив природи органічного розчинника на склад, структуру і поліморфні перетворення ПСС, які утворюються у разі гідролітичної полісоконденсації тетраетоксисилана із стронцій хлоридом за умов основного каталізу ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ); визначити вплив природи органічного розчинника, який змішується з водою, на склад, структуру і кристалізацію поліборасилоксанів (ПБС), що утворюються під час гідролітичної полісоконденсації тетраетоксисилану з борною кислотою за умов основного ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) каталізу.

**МАТЕРІАЛ І РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ.** При дослідженні перетворень полістронціосилоксанів вихідними сполуками були частково гідролізований тетраетоксисилан (промисловий етилсилікат–40) і гексагідрат стронцій хлориду  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Цю сіль вибрали з метою модулювання процесів фізико-хімічного зв'язування екологічно небажаних технологічних відходів, що мають силікатну структуру. Як розчинник досліджували ацетон, метилетилкетон, 2-пропанол, 2-етоксietанол, а також диметилформамід, який активно контролює дегідратаційні процеси в силоксанових системах. Мольне співвідношення етилсилікат : вода : розчинник складало 1:8:12, температура реакції і її тривалість складала  $35^\circ\text{C}$  і 1 год. відповідно. Кінцеві продукти золь-гель процесу висушували до стану ксерогелю протягом

30 годин за температури  $120 \pm 0,5^\circ\text{C}$ . 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 %-ному водному розчинні NaOH протягом 2 год.).

При дослідженні перетворень поліборасилоксанів вихідними реагентами були частково гідролізований тетраетоксисилан [промисловий етилсилікат–40 (ЕС)] і борна кислота.

Як органічний розчинник використовували ацетон ( $\text{Me}_2\text{CO}$ ), метилетилкетон ( $\text{MeCOEt}$ ), 2-пропанол ( $\text{Me}_2\text{CHOH}$ ), 2-етоксietанол ( $\text{EtOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), а також диметилформамід (ДМФА,  $\text{Me}_2\text{NCH}=\text{O}$ ). Мольне співвідношення ЕС : вода : розчинник складало 1:8:12. Процес відбувався за температури  $35^\circ\text{C}$  протягом 1 год. Кінцеві продукти золь-гель процесу висушували до стану ксерогелю протягом 30 год. при  $120 \pm 0,5^\circ\text{C}$ . Далі, вони досліджувалися методами ІЧ-спектроскопії (спектрофотометр Spekord IR–75, таблетки з KBr) і рентгенофазового аналізу (ДРОН–3, порошковий метод). Сорбційне водопоглинання ксерогелей визначалося після їхньої експозиції при 98% вологості протягом 7 діб.

В ІЧ-спектрах кінцевих продуктів спостерігаються характеристичні смуги поглинання структур Si–O, органооксигруп. Це дозволяє припустити, що реакції полісоконденсації етилсилікату з стронцій хлоридом за умов основного каталізу ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) приводять до утворення полімерних сполук, які містять фрагменти Si–O–Sr–O (а також залишкові етоксидні й інші органооксигрупи, що утворилися в реакції перестерифікації). На таку ж думку наводять і порівняльний аналіз ІЧ-спектрів полістронцій-алкоксисилоксанових і кремнеземних ксерогелей. Так, в ІЧ-спектрах полістронційалкоксисилоксанових ксерогелей спостерігається зміщення характеристичної смуги валентних коливань  $\nu(\text{Si–O})$  відносно поглинання кремнеземних ксерогелей [ $\nu(\text{Si–O})=1093\text{ см}^{-1}$ ]. Величина цього зміщення залежить від природи органічного розчинника і температури.

Так, в ІЧ-спектрах полістронційалкоксисилоксанових ксерогелей, які зазнали термічної обробки при  $120^\circ\text{C}$ , спостерігається зміщення характеристичної смуги  $\nu(\text{Si–O})$  у бік менших частот. Залежно від розчинника, який використовували в реакції утворення полімерних сполук, таке зміщення коливається в діапазоні  $20\text{--}27\text{ см}^{-1}$  порівняно з відповідною смугою поглинання кремнегеля  $\nu(\text{Si–O})=1093\text{ см}^{-1}$ . Термообробка при  $900^\circ\text{C}$  прискорює взаємодію стронцій хлориду, який не прореагував, із полісилоксановою матрицею, що приводить до утворенням внутрішньоскелетних угруповань Si–O–Sr–O–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  $40\text{ см}^{-1}$  і відповідно до  $34\text{ см}^{-1}$  ( $27\text{ см}^{-1}$  при  $120^\circ\text{C}$ ), синтезованих в 2-пропанолі – до  $27\text{ см}^{-1}$  ( $20\text{ см}^{-1}$  при  $120^\circ\text{C}$ ).

На відміну від розглянутих розчинників, диметилформамід і 2-етоксietанол сприяють лише стабі-

лізації проміжних структур. Таке припущення підтверджується зниженням величини зміщення смуги валентних коливань  $\nu(\text{Si-O})$  з 20 і 27  $\text{cm}^{-1}$  (при 120 °C) до 13  $\text{cm}^{-1}$  (табл. 1). Останнє спостереження може свідчити і про вірогідність утворення окрім ендоскелетних також і екзоскелетних угруповань.

Таблиця 1 – Зміни оптичних характеристик поглинання  $\nu(\text{SiO})$  відносно смуги 1093  $\text{cm}^{-1}$  в ІЧ-спектрах полістронціоетоксисилоксанових ксерогелей після термообробки

Розчинник	Зміщення смуги поглинання, $\text{cm}^{-1}$ *)	Напівширина $\Delta \nu_{1/2}$ , $\text{cm}^{-1}$	Оптична густина, D
Температура термообробки 120 °C			
Ацетон	27	103	0,65
Метилетилкетон	27	96	0,52
2-Пропанол	20	106	0,67
Диметилформамід	20	93	0,39
2-Етоксіетанол	27	100	0,44
Температура термообробки 900 °C			
Ацетон	-40	83	0,34
Метилетилкетон	-34	86	0,37
2-Пропанол	-27	103	0,61
Диметилформамід	-13	100	0,49
2-Етоксіетанол	-13	100	0,44

\*) у бік низьких частот

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 й їхньому проникненню в полісилоксановий скелет за високих температур (900 °C).

Слід також відмітити, що висока температура для спиртів і кетонів сприяє перебудові структури досліджуваних полімерів у напрямі від просторово-зшитой 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-зшити [розширення  $\Delta \nu_{1/2}$  і підвищення інтенсивності D смуги поглинання  $\nu(\text{Sr-O})$  у ІЧ-спектрах відповідних продуктів після їхньої обробки при 900 °C] (табл. 1). Структурні зміни, які переважно відбуваються з фрагментами Si-O-Si, оцінювалися характером смуги поглинання  $\nu_{\text{S}}(\text{Si-O})$  800  $\text{cm}^{-1}$ , що характеризує повносиметричні валентні коливання тетраедра SiO<sub>4</sub>, які змішуються ще з двома типами коливань у цій області. Положення цієї смуги в ІЧ-спектрах полістронціосилоксанів більшою мірою залежить від температури, ніж від природи органічного розчинника (табл. 2). Так, після термообробки при 120 °C зміщення цієї смуги в ІЧ-спектрах значної більшості полімерів складає 40

$\text{cm}^{-1}$ , 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  $\text{cm}^{-1}$  і залишається без змін у разі використання 2-етоксіетанолу. Такі спостереження свідчать про те, що за високих температур матрична силоксанова структура більшості синтезованих ксерогелей активно перебудовується з переважно циклолінійної в просторово-зшити, яка містить полісилоксанові ланцюги однакової довжини, розмір яких залежить від температурної обробки. На це вказує змінення напівширини і оптичної густини смуги  $\nu_{\text{S}}(\text{Si-O})$  800  $\text{cm}^{-1}$ .

Таблиця 2 – Зміни оптичних характеристик поглинання  $\nu(\text{Si-O})$  відносно смуги 800  $\text{cm}^{-1}$  в ІЧ-спектрах полістронціоетоксисилоксанових ксерогелей після термообробки

Розчинник	Зміщення смуги поглинання, $\text{cm}^{-1}$ *)	Напівширина $\Delta \nu_{1/2}$ , $\text{cm}^{-1}$	Оптична густина D
Температура термообробки 120 °C			
Ацетон	40	26	0,06
Метилетилкетон	40	30	0,03
2-Пропанол	40	30	0,06
Диметилформамід	27	30	0,03
2-Етоксіетанол	40	30	0,08
Температура термообробки 900 °C			
Ацетон	30	20	0,08
Метилетилкетон	27	20	0,10
2-Пропанол	27	20	0,13
Диметилформамід	34	26	0,07
2-Етоксіетанол	40	40	0,04

\*) у бік низьких частот

Отже, результати спектрального дослідження свідчать про те, що утворення полістронціосилоксанів відбувається на стадії гідролітичної полісоконденсації етилсилікату з SrCl<sub>2</sub> 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 регулюється як протонодонорними (спирти), так і протоноакцепторними (кетони) розчинниками, а також неполярним диметилформамідом.

Вплив природи розчинника на процеси гелеутворення і кристалізації полістронціосилоксанів досліджувався за допомогою методів рентгенофазного аналізу і кількісного хімічного аналізу. 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 °C протягом 3,5 год. на більшості рентгеновських дифрактограм з'являються чіткі лінії кварцу ( $d$ , нм 0,424, 0,334; 0,245; 0,228; 0,223; 0,212; 0,197),  $\alpha$ - кристобаліту ( $d$ , нм 0,292; 0,253; 0,217;

0,207),  $\beta$  – кристобаліту ( $d$ , нм 0,313; 0,283; 0,192) і  $\gamma$  – тридиміту ( $d$ , нм 0,408), що ідентифіковано нами відповідно з попередніми даними [18].

Інтенсивності дифракційних максимумів ( $I/I_0$ , %), що є найхарактернішими для дослідженої системи кварцової 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. 3).

Таблиця 3 – Змінення інтенсивностей характеристичних максимумів ( $I/I_0$ , %) на дифрактограмах полістронціосилоксанів після термообробки при 900 °C (3,5ч)

Міжплощинна відстань, $d$ , нм	Мінерал	$I/I_0$ , %				
		ацетон	метилетилкетон	2-пропанол	диметилформамід	2-етоксиетанол
0,424	Кварц	25	23,1	22,4	16,4	2,2
0,408	$\gamma$ -тридиміт	4,0	12,0	7,4	2,2	–
0,334	Кварц	100,0	97,2	70,7	92,4	10,6
0,313	$\beta$ -кристобаліт	–	2,0	2,0	3,2	0,8
0,292	$\alpha$ -кристобаліт	4,8	5,0	5,0	4,0	–
0,283	$\beta$ -кристобаліт	–	–	–	–	3,6
0,245	Кварц	8,4	8,4	8,2	6,0	–
0,228	Кварц	8,2	8,6	7,6	6,2	–
0,223	Кварц	3,6	4,0	3,6	2,4	–
0,212	Кварц	7,6	6,4	6,0	4,2	–
0,197	Кварц	3,8	3,8	3,4	3,0	–
0,181	Кварц	14,0	14,6	13,6	9,6	1,4
0,166	Кварц	4,8	4,6	4,2	3,0	0,6
0,153	Кварц	9,0	9,6	8,6	6,0	1,4
0,137	Кварц	9,1	9,8	9,2	6,8	–
0,128	Кварц	2,4	2,0	2,4	1,6	–
0,125	Кварц	2,4	3,0	2,2	1,8	–
0,119	Кварц	2,8	3,2	2,6	2,2	–

За даними кількісного аналізу вміст нерозчинної (кристалічної) фази в синтезованих полістронціосилоксанів після термообробки при 900 °C з подальшим кип'ятінням у 7%-ному 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) (табл. 4).

Відповідно до цього, більш розчинними у водному NaOH є полістронціосилоксани, синтезовані в 2-етоксиетанолі. Вони мають, в основному, аморфну фазу і містять вуглеводневий залишок  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2-$ , який створює більш просторові перешкоди порівняно з вуглеводневим залишком  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$  2-пропанолу.

Таблиця 4 – Вміст нерозчинної фази в полістронціосилоксанах після термообробки при 900 °C (3,5год)

Розчинник	Вміст нерозчинної фази, мас. %
Ацетон	78.93
Метилетилкетон	72.54
2-Пропанол	50.82
Диметилформамід	37.23
2-Етоксидетанол	23.16

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 нуклеофільних кетонів до електрофільних спиртів) дозволяє підвищити вміст нерозчинної фази аж до 340 %. А максимальний вміст розчинної фази у разі використання 2-пропанолу можна пояснити переестерифікацією цим розчинником залишкових етоксигруп у продуктах, що утворюються на початкових стадіях золь-гель процесу.

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

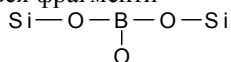
Узагальнюючи отримані дані можна констатувати, що поліморфні перетворення полістронціосилоксанів пов'язані зі загальною високою чутливістю гетеросилоксанових систем до впливу реакційного середовища і температури на всіх стадіях золь-гель процесу. Не можна залишити поза увагою той факт, що структуризація кремнезему, яка приводить до утворення дрібнокристалічного кварцу суттєво залежить від ступеня гідратації самого аморфного кремнезему [18, 19]. Це підтверджується тим, що в атмосфері сухого повітря або у вакуумі кристалізація дегідратованого кремнезему не спостерігається [20]. У наших дослідженнях роль органічного розчинника зводиться до зневоднення і вилучення гідроксильних груп із 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.

Реакція полісоконденсації ЕС із борною кислотою призводить до утворення полімерних структур, побудованих із фрагментів Si–O–B–O, частково обрмованих групами –OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, –OH і рідше органооксигрупами, що перейшли із розчинника. Це підтверджується зміщенням смуги поглинання (Si–O) в ІЧ-спектрах добутих полібораалкоксисилоксанових 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-

етоксигетанолі, після термообробки при 120°C це зміщення в бік високих частот є максимальним і досягає відповідно 12, 10 і 14 см<sup>-1</sup>. У спектрах ПБС, добутих за наявності 2-пропанолу і ДМФА зміщення складало 4 і 5 см<sup>-1</sup> відповідно (табл. 5). Групова різниця величин зміщення  $\nu(\text{Si-O})$  більш ніж у два рази вказує на утворення 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-етоксигетанолу переважно утворюються ендоскелетні структури з проникненням атомів Бору у силосанові угруповання, тобто формуються фрагменти



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

Термообробка при 900 °C значно прискорює взаємодію борної кислоти з полісилосановою матрицею, що призводить 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 поліборасилосанів, синтезованих у ацетоні, метилетилкетоні і 2-етоксигетанолі цей зсув складає від +12 до -47 см<sup>-1</sup>, з +16 до -73 см<sup>-1</sup> і від +14 до -54 см<sup>-1</sup> відповідно, а в спектрах ПБС, синтезованих у 2-пропанолі і ДМФА з +5 до -58 см<sup>-1</sup> і від +5 до -50 см<sup>-1</sup> відповідно (табл. 5).

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 полісилосановий скелет у всьому температурному діапазоні процесу утворення ПБС (35 °C – синтез, 120 °C – сушіння, 900 °C – випал).

Еволюція матричної полісилосанової структури синтезованих ПБС оцінена оптичними характеристиками смуги поглинання  $\nu(\text{Si-O})$  800 см<sup>-1</sup>, що відповідає повносиметричним валентним коливанням тетраедру SiO<sub>4</sub>. Вони змішуються ще з двома типами коливань в 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 °C, в ІЧ-спектрах ПБС, синтезованих у кетонах і 2-етоксигетанолі, зміщення зазначеної смуги поглинання складає 20 см<sup>-1</sup> у бік низьких частот, а синтезованих у 2-пропанолі і ДМФА – 15 і 17 см<sup>-1</sup> відповідно.

Після термообробки при 900 °C зміщення смуги  $\nu(\text{Si-O})$  800 см<sup>-1</sup> складає: розчинник-кетон – 33 см<sup>-1</sup>, 2-етоксигетанол – 35 см<sup>-1</sup>, 2-пропанол – 20 см<sup>-1</sup> і ДМФА – 37 см<sup>-1</sup>. Це свідчить про те, що за високих температур матрична силосанова структура усіх

синтезованих ксерогелей, залежно від природи розчинника, активно перебудовується з циклолінійної на просторово-зшити.

Таблиця 5 – Змінення оптичних характеристик смуги поглинання  $\nu(\text{Si-O})$  відносно смуги 1093 см<sup>-1</sup> в ІЧ-спектрах полібораетоксисилосанових ксерогелей після термообробки

Розчинник	Зміщення смуги поглинання, см <sup>-1</sup> *)	Напівширина $\Delta\nu_{1/2}$ , см <sup>-1</sup>	Оптична густина $D$
Температура термообробки 120 °C			
Me <sub>2</sub> CO	12	110	0,7
MeCOEt	16	120	0,8
Me <sub>2</sub> CHON	4	116	1,0
Me <sub>2</sub> NCH=O	5	120	0,5
EtOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	14	107	0,7
Температура термообробки 900 °C			
Me <sub>2</sub> CO	-47	153	1,3
MeCOEt	-73	140	1,3
Me <sub>2</sub> CHON	-58	155	1,3
Me <sub>2</sub> NCH=O	-50	133	1,2
EtOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-54	150	1,4

\*) у бік високих частот

Підтвердженням цього є підвищення величини оптичної густини  $D$  (на порядок) і напівширини смуги  $\nu(\text{Si-O})$  800 см<sup>-1</sup> (табл. 6).

Таблиця 6 – Змінення оптичних характеристик смуги поглинання  $\nu(\text{Si-O})$  відносно смуги 800 см<sup>-1</sup> в ІЧ-спектрах полібораетоксисилосанових ксерогелей після термообробки

Розчинник	Зміщення смуги поглинання, см <sup>-1</sup> *)	Напівширина $\Delta\nu_{1/2}$ , см <sup>-1</sup>	Оптична густина $D$
Температура термообробки 120 °C			
Me <sub>2</sub> CO	20	23	0,06
MeCOEt	20	18	0,05
Me <sub>2</sub> CHON	15	30	0,08
Me <sub>2</sub> NCH=O	17	28	0,04
EtOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	20	25	0,04
Температура термообробки 900 °C			
Me <sub>2</sub> CO	33	26	0,5
MeCOEt	33	20	0,4
Me <sub>2</sub> CHON	20	28	0,6
Me <sub>2</sub> NCH=O	37	20	0,4
EtOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	35	26	0,5

\*) у бік низьких частот

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 протонодонорними (спирти) і протоноакцепторними (кетони) розчинниками, а також ДМФА. Це підтверджує дані, які були отри-

мані в дослідження полістронціосилоксанів [14].

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

Після термообробки борасилоксанових ксерогелей при 900°C протягом 3,5 год. на рентгеновських 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),  $\gamma$ -тридиміту ( $d$ , нм 0,408; 0,280; 0,249) і  $\beta$ -квистобаліту ( $d$ , нм 0,313; 0,283), які були ідентифіковані, спираючись на раніш отримані дані [20]. Варте уваги те, що в складі ПБС, добутих у 2-етоксиганолі присутня виключно кварцева фаза. Практично чистий кварц утворюється також у разі заміни 2-етоксиганолу на ацетон (на дифрактограмі присутня лише одна слабка смуга  $d$ , нм 0,408, яка відповідає  $\gamma$ -тридиміту).

Інтенсивності дифракційних максимумів ( $I/I_0$ , %) є найбільш характерними для дослідженої системи кварцової фази новоутворень. Залежно від природи розчинників, що використовувалися в дослідженні,  $I/I_0$  зменшується в ряду:  $\text{Me}_2\text{CHON}$  (100,0%) >  $\text{MeCOEt}$  (94,4%) >  $\text{Me}_2\text{NCH=O}$  (76,8%) >  $\text{Me}_2\text{CO}$  (55,8%) >  $\text{EtOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (41,1%) (табл. 7).

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 °C, так і 900 °C.

Після термообробки при 120 °C і експозиції протягом семи діб при 98 % вологості сорбційне водопоглинання ПБС, синтезованого в 2-етоксиганолі становить 31,4 %, тоді як сорбційне поглинання решти ПБС знаходиться в межах 20–22,9 %.

Підвищене водопоглинання ПБС, синтезованого в 2-етоксиганолі, напевно, обумовлено заміною фрагментів (залишків) Si–O–Et на більш гідрофільні Si–O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–Et. Такі дані відповідають структурно-сорбційним характеристикам кремнеземних систем, які були отримані раніше [21].

Під час контакту з повітрям при 900 °C протягом 3,5 год. сорбовані розчинники звітряються, всі залишкові органічні групи, сполучені із Силіцієм, вигорають, а гідроксильні групи, що збереглися, ангідроконденсуються. Все це приводить до різкого зниження сорбційного водопоглинання всіх ПБС.

Після експозиції у вологій атмосфері протягом семи діб водопоглинання ПБС знижується у такій послідовності змінення розчинників:  $\text{EtOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (5,9 %) >  $\text{Me}_2\text{CO}$  (4,4 %) >  $\text{Me}_2\text{CHON}$  (3,4 %) >  $\text{Me}_2\text{NCH=O}$  (2,5 %) >  $\text{MeCOEt}$  (2,1 %). З підвищенням температури термообробки ПБС від 120 до 900 °C їхнє водопоглинання різко знижується в 5–11 разів

практично в зворотному порядку:  $\text{MeCOEt}$  (10,9 разів) >  $\text{Me}_2\text{NCH=O}$  (8,6 разів) >  $\text{Me}_2\text{CHON}$  (5,9 разів) >  $\text{EtOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (5,3 разів) >  $\text{Me}_2\text{CO}$  (4,9 разів) (табл. 8).

Таблиця 7 – Змінення інтенсивностей характеристичних максимумів ( $I/I_0$ , %) на дифрактограмах поліборасилоксанів після термообробки при 900 °C

Міжплосцина відстань, $d$ , нм	Мінерал	$I/I_0$ , %				
		ацетон	метилетилкетон	2-пропанол	диметилформамід	2-етоксиганол
0,424	Кварц	12,5	27,8	25,0	27,3	6,6
0,408	$\gamma$ – тридиміт	3,6	25,9	25,8	23,1	–
0,334	Кварц	55,8	94,4	100	76,8	41,1
0,313	$\beta$ –квистобаліт	–	0,6	–	–	–
0,283	$\alpha$ –квистобаліт	–	0,8	–	–	–
0,280	$\beta$ –квистобаліт	–	–	–	0,8	–
0,249	Кварц	–	4,4	–	3,9	–
0,245	Кварц	3,3	8,9	7,8	8,9	2,6
0,228	Кварц	2,8	6,9	7,0	7,3	–
0,212	Кварц	3,1	6,7	6,3	6,1	2,0
0,197	Кварц	1,7	3,4	3,6	3,3	1,6
0,181	Кварц	5,3	12,9	12,9	12,0	4,7
0,166	Кварц	1,7	3,4	3,6	3,6	1,1
0,153	Кварц	3,4	8,4	8,4	8,6	3,1
0,145	Кварц	0,9	2,0	–	1,6	–
0,137	Кварц	4,2	8,7	9,2	8,3	3,3
0,125	Кварц	–	2,3	2,3	2,3	–
0,119	Кварц	1,6	1,4	2,6	2,3	1,1

Таблиця 8 – Сорбційне водопоглинання (%) полібораетоксисилоксанових ксерогелей після термообробки

Розчинник	Час експозиції, доби		
	1	3	7
Температура термообробки 120 °C			
$\text{Me}_2\text{CO}$	5,1	16,1	21,9
$\text{MeCOEt}$	3,5	17,2	22,9
$\text{Me}_2\text{CHON}$	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 °C			
$\text{Me}_2\text{CO}$	1,3	2,7	4,4
$\text{MeCOEt}$	0,6	1,4	2,1
$\text{Me}_2\text{CHON}$	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	5,9

Це пояснюється тим, що під час термообробки при 900 °С відбувається змінення текстурних характеристик ПБС, а саме: ущільнення структури за рахунок зменшення ефективного радіусу 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 [14]. Структуризація кремнеземовмісних систем, яка приводить до утворення кварцової фази залежить і от ступеня гідратації самого аморфного кремнезему [21]. Це підтверджується відсутністю кристалізації дегідратованого кремнезему в вакуумі, в атмосфері азоту або сухого повітря. 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 поліметалосилоксанів за високих температур можна регулювати змінюючи природу органічного розчинника на стадії їхнього золь-синтезу.

**ВИСНОВКИ.** Методом ІЧ-спектроскопії показано, що природа органічного розчинника (протонодонорних спиртів, протоноакцепторних кетонів і неполярного диметилформаміду) за умов високих температур визначає напрям подальших перетворень первинних полістронціосилоксанів, добутих золь-гель методом з етилсиліката-40 і  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Методом рентгенофазного аналізу доведено, що термообробка ксерогелей при 900 °С протягом 3,5 год. переважно приводить до кварцової фази. За даними кількісного аналізу показано, 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.

Методом ІЧ-спектроскопії показано, що природа органічного розчинника за умов високих температур визначає напрям подальших перетворень первинних ксерогелей, які утворюються в синтезі поліборасилоксанів золь-методом з етилсилікату і борної кислоти.

Методом рентгенофазного аналізу доведено, що термообробка полібораалкоксисилоксанових ксерогелей за високих температур переважно приводить до кварцової фази.

Показано, що вплив природи розчинника на ступінь кристалізації поліборасилоксанів визначається його нуклеофільністю, електрофільністю, молекулярним об'ємом і зменшується в ряду:  $\text{Me}_2\text{CHOH}$  >  $\text{MeCOEt}$  >  $\text{Me}_2\text{NCH=O}$  >  $\text{Me}_2\text{CO}$  >  $\text{EtOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,

На основі аналізу сорбційного водопоглинання показано, що природа органічного розчинника також суттєво впливає на структурно-сорбційні характеристики ПБС.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Sakka S. Handbook of Sol-gel Science and Technology. – Boston, Kluwer Academic Publisher, 2005. – Vol. 1, p. 680; vol. 2, p. 497; vol. 3, p. 791.
2. Турова Н.Я., Яновская М.И. Оксидные материалы на основе алкоголятов металлов // Неорганич. материалы. – 1983. – Т. 19, № 3. – С. 693–707.
3. Свидерский В.А., Воронков М.Г., Клименко В.С., Клименко С.В. Влияние природы растворителя и соотношения реагентов на золь-гель процесс синтеза кремнекислородных кремнезелей // ЖПХ. – 1996. – Т. 69, № 6. – С. 951–957.
4. Воронков М.Г., Химич Е.Н., Химич Н.Н. Химич Е.Н. Полисилоксановые структуры, шитые гидрохиноном и флороглюцином // ЖПХ. – 2008. – Т. 81, № 8. – С. 1333–1336.
5. Свидерский В.А., Воронков М.Г., Клименко С.В., Клименко В.С. Контроль процесса гидролиза природой органического растворителя // ЖПХ. – 1999. – Т. 72, № 10. – С. 1600–1607.
6. Воронков М.Г., Малетина Е.А., Роман В.К. Гетеросилоксаны. – Новосибирск: Наука, 1984. – 269 с.
7. Voronkov M.G., Maletina E.A., Roman V.K., Heterosiloxanes Derivatives of Non-Biogenic Elements. – London, Harwood Academic Publisher, 1988. – Vol. 1. – 469 p.
8. Дамаева А.Д. Химические реакции в каркасных и полимерных металосилоксанах // ВМС. – 1982. – Т. 24А, № 4. – С. 884–890.
9. Кириченко Э.А., Дамаева А.Д., Костылев И.М., Лыкова Т.С. Синтез неорганических полистронциосилоксанов конденсацией фенилтрихлорсилана с ацетатом стронция // ЖПХ. – 1976. – Т. 18А, № 7. – С. 1508–1510.
10. Дамаева А.Д., Кириченко Э.А., Ермакова А.И. Синтез неорганических полистронциосилоксанов взаимодействием триметилэтоксисилана с стронций ацетатом // ВМС. – 1981. – Т. 23Б, № 7. – С. 494–497.
11. Волков С.В., Ковальчук Е.П., Огенько В.М., Решетняк О.В. Нанохимия. Наносистемы. Наноматериали. – Київ: Наукова думка, 2008. – 424 с.
12. Sol-Gel Science And Technology: Processing, Characterization and Application / Ed. S. Sakka. – V. 1: Processing. – New York: Kluwer Acad. Publ., 2005. – 680 p.
13. Турова Н.Я., Яновская М.И. Оксидные материалы на основе алкоголятов металлов // Неорганич. материалы. – 1983. – Т. 19, № 3. – С. 693–707.
14. Свидерский В.А., Клименко В.С., Клименко С.В. Управление процессом формирования кристаллической структуры нанопродуктов в процессе золь-гель синтеза аморфного кремнезема // Теоретическая и экспериментальная химия. – 1995. – Т. 31, № 4. – С. 254–258.
15. Свидерский В.А., Воронков М.Г., Клименко С.В., Клименко В.С. Контроль процесса гидролиза природой органического растворителя // ЖПХ. – 1999. – Т. 72, № 10. – С. 1600–1607.
16. Свидерский В.А., Воронков М.Г., Клименко С.В., Клименко В.С. Термические превращения по-

лиметаллосилоксанов, полученных золь-гель методом // ЖПХ. – 2001. – Т. 74, № 7. – С. 1137–1141.

17. Мальшев В.В., Воронков М.Г., Клименко С.В., Клименко В.С. Влияние природы органического растворителя на кристаллические превращения полиборосилоксанов в процессе золь-гель синтеза // ЖПХ. – 2010. – Т. 83, № 2. – С. 277–281.

18. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. – М.: Высшая школа, 1981. – 365 с.

19. Данчевская М.Н., Крейсберг В.А., Ракчев В.Р. и др. Изучение структуризации кремнезема от

степени гидратации // Неорганич. материалы. – 1999. – Т. 35, № 10. – С. 1243–1246.

20. Шарпатая Г.А., Панасюк Г.П., Будова Г.П. и др. Образование мелкористаллического кварца при золь-гель синтезе // Неорганич. материалы. – 1999. – Т. 35, № 10. – С. 1247–1251.

21. Сви́дерский В.А., Клименко В.С., Клименко С.В. Исследование свойств кремнезема, полученного золь-гель методом в условиях двухступенчатого катализа // Неорганические материалы. – 1998. – Т. 34, № 10. – С. 1185–1188.

## POLYMORPHIC AND CRYSTALLINE TRANSFORMATIONS OF POLYSTRONTIOSILOXANES AND POLYBOROSILOXANES UNDER CONDITIONS OF SOL-GEL PROCESS

V. Malyshev, D.-M. Bruszkova, S. Klimentko, V. Klimentko

University "Ukraine"

vul. Lvivska, 23, Kyiv, 03115, Ukraine. E-mail: victor\_malyshev@mail.ru

The question under discussion is concerning to determination of the effect of the organic solvent nature (proton donating alcohols, proton accepting ketones, and non-polar dimethylformamide) on composition, structure, and polymorphic transformations of polystrontiosiloxanes formed under the conditions of the sol-gel process from tetraethoxysilane and strontium chloride. The method of infrared spectroscopy had showed that the nature of the organic solvent defines the direction of further transformations of primary polystrontiosiloxanes under conditions of high temperatures. The method of X-ray phase analysis had demonstrated that heat treatment of gels at high temperatures usually results in a quartz phase. According to the quantitative data analysis, it was shown that the influence of the solvent on the degree of crystallization is determined by its nucleophilicity, electrofiliicity, and spatial structure. It were discussed the questions concerning to the determination of the effect of the organic solvent nature (acetone, methyl ethyl ketone, 2-propanol, 2-ethoxyethanol, dimethylformamide) on composition, structure, and crystalline transformations of polyborosiloxanes formed during the sol-gel synthesis from tetraethoxysilane and boric acid. The method of infrared spectroscopy had showed that the nature of the organic solvent under conditions of high temperature determines the directions of further primary xerogels transformations. The method of X-ray phase analysis had demonstrated that heat treatment of gels at high temperatures usually results in a quartz phase. It is shown that the influence of the solvent on the degree of crystallization of polyborosiloxanes is determined by its nucleophilicity, elektrofiliicity, and molecular volume. Based on the analysis of water sorption by polyborosiloxanes, it was shown that the nature of the organic solvent also significantly affects on their structural and sorption characteristics.

**Key words:** polymorphic transformations, crystalline transformations, polystrontiosiloxanes, polyborosiloxanes, sol-gel process.

## REFERENCES

1. Sakka, S. (2005), Handbook of Sol-gel Science and Technology, Kluwer Academic Publishers, Boston, USA.

2. Turova, N.Ya., Yanovskaya, M.I. (1983), "Oxide materials based on metal alcoholates", *Neorhanycheskye materialy*, vol. 19, no. 3, pp. 693–707.

3. Svydersky, V.A., Voronkov, M.G., Klimentko, V.S., Klimentko, S.V. (1996), "Influence of the nature of the solvent and reactant ratio on the process of sol-gel synthesis of silicon-oxygen silica sol", *Zhurn. Prikl. Khim.*, vol. 69, no. 6, pp. 951–957.

4. Voronkov, M.G., Khymych, E.N., Khymych, N.N., Khymych, E.N. (2008), "Polysiloxane structures crosslinked by hydroquinone and phloroglucinol", *Zhurn. Prikl. Khim.*, vol. 81, no. 8, pp. 1333–1336.

5. Svydersky, V.A., Voronkov, M.G., Klimentko, S.V., Klimentko, V.S. (1999), "Hydrolysis process control by the nature of the organic solvent", *Zhurn. Prikl. Khim.*, vol. 72, no. 10, pp. 1600–1607.

6. Voronkov, M.G., Maletyna, E.A., Roman, V.K.

(1984), *Heterosiloksany* [Heterosiloxanes], Nauka, Novosibirsk, Russia.

7. Voronkov, M.G., Maletina, E.A., Roman, V.K. (1988), *Heterosiloxanes Derivatives of Non-Biogenic Elements*, Harwood Academic Publisher, London, Great Britain.

8. Damaeva, A.D. (1982), "Chemical reactions in polymeric and cage metallosiloxanes", *Vysokomolek. Soed.*, vol. 24A, no. 4, pp. 884–890.

9. Kirichenko, E.A., Damaeva, A.D., Kostylev, I.M., Lykova, T.S. (1976), "Synthesis of inorganic polystrontiosiloxanes by phenyltrichlorosilane condensation with strontium acetate", *Zhurn. Prikl. Khim.*, vol. 18A, no. 7, pp. 1508–1510.

10. Damaeva, A.D., Kirichenko, E.A., Ermakov, A.I. (1981), "Synthesis of inorganic polystrontiosiloxanes by trimethylethoxysilane interaction with strontium acetate", *Vysokomolek. Soed.*, vol. 23B, no. 7, pp. 494–497.

11. Volkov, S.V., Kovalchuk, E.P., Ogenko, V.M., Reshetniak, O.V. (2008), *Nanohimiya. Nanosistemi. Nanomateriali* [Nanochemistry. Nanosystems. Nanomaterials], Kyiv, Naukova Dumka.



12. Sakka, S. (2005), *Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Application*, Kluwer Acad. Publ, New York, USA.
13. Turova, N.Ya., Yanovskaya, M.I. (1983), "Oxide materials based on metal alcoholates", *Neorganicheskiye materialy*, vol. 19, no. 3, pp. 693–707.
14. Svyderskiy, V.A., Klimenko, V.S., Klimenko, S.V. (1995), "Control of process of nano-products crystalline structure formation during sol-gel synthesis of amorphous silica", *Teor. Exp. Khim.*, vol. 31, no. 4, pp. 254–258.
15. Svyderskiy, V.A., Voronkov, M.G., Klimenko, S.V., Klimenko, V.S. (1999), "Control of the hydrolysis process by the nature of the organic solvent", *Zhurn. Prikl. Khim.*, vol. 72, no. 10, pp. 1600–1607.
16. Svyderskiy, V.A., Voronkov, M.G., Klimenko, S.V., Klimenko, V.S. (2001), "Thermal transformations of polymetallosiloxanes obtained by the sol-gel method", *Zhurn. Prikl. Khim.*, vol. 74, no. 7, pp. 1137–1141.
17. Malyshev, V.V., Voronkov, M.G., Klimenko, S.V., Klimenko, V.S. (2010), "Influence of the nature of the organic solvent in the crystalline transformation of polymetallosiloxanes obtained by the sol-gel method", *Zhurn. Prikl. Khim.*, vol. 83, no. 2, pp. 277–281.
18. Gorshkov, V.S., Timashev, V.V., Saveliev, V.G. (1981), *Metody fiziko-himicheskogo analiza vyazhushchih veshchestv* [Methods of physico-chemical analysis of cementing substances], Vyssh. Shkola, Moscow, Russia.
19. Danchevskaya, M.N., Kreysberg, V.A., Rakcheev, V.R., Muravyev, G.P., Panasyuk, G.P., Budova, G.P., Privalov, V.I., Panasyuk, A.G. (1999), "Study of silica structurization depending on the degree of hydration", *Neorg. Mat.*, vol. 35, no. 10, pp. 1243–1246.
20. Sharpataya, G.A., Panasyuk, G.P., Budova, G.P., Voroshilov, I.L., Ozerova, Z.P. (1999), "The formation of fine crystalline quartz during the sol-gel synthesis", *Neorg. Mat.*, vol. 35, no. 10, pp. 1247–1251.
21. Svyderskiy, V.A., Klimenko, V.S., Klimenko, S.V. (1998), "Investigation of the properties of silica prepared by sol-gel method in the conditions of two-step catalysis", *Neorg. Mat.*, vol. 34, no. 10, pp. 1185–1188.

Стаття надійшла 26.06.2015.