

УДК 541.128.35:666.322.4

Композиционные наноматериалы на основе кислотно-активированных монтмориллонитов

В. П. Финевич, Н. А. Аллерт, Т. Р. Карпова, В. К. Дуплякин

ВАЛЕНТИНА ПЕТРОВНА ФИНЕВИЧ — ведущий технолог лаборатории каталитических превращений углеводородов Института проблем переработки углеводородов (ИППУ) СО РАН. Область научных интересов: научные основы приготовления и технология производства катализаторов, нетрадиционные методы синтеза оксидных систем.

НАТАЛЬЯ АЛЕКСАНДРОВНА АЛЛЕРТ — младший научный сотрудник лаборатории синтеза моторных топлив ИППУ СО РАН. Область научных интересов: методы синтеза оксидных систем.

ТАТЬЯНА РАВИЛЬЕВНА КАРПОВА — младший научный сотрудник лаборатории каталитических превращений углеводородов ИППУ СО РАН. Область научных интересов: методы синтеза оксидных систем.

ВАЛЕРИЙ КУЗЬМИЧ ДУПЛЯКИН — доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории каталитических превращений углеводородов ИППУ СО РАН. Область научных интересов: гетерогенный катализ, конструирование каталитических и сорбционных систем для процессов нефте- и газопереработки, промышленные катализаторы получения моторных топлив.

644040 Омск, ул. Нефтезаводская, 54, Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, тел. (3812)67-03-14, E-mail ktr@ihcp1.oscsbras.ru

Введение

Монтмориллонит является основным компонентом бентонитовых глин — природных алюмосиликатов. Это слоистый минерал с расширяющейся решеткой, его кристаллические и структурные характеристики варьируют в исключительно большом диапазоне [1–5]. Как известно, бентонитовые глины обладают превосходными адсорбционными и ионообменными свойствами, обусловленными специфическим строением каркаса кристаллической решетки и развитой межфазной поверхностью [3, 6, 7].

Высокие значения удельной поверхности и объема пор, моноразмерность первичных частиц активированных монтмориллонитов позволяют использовать их для синтеза композиционных наноматериалов, которые занимают промежуточное положение между микро- (<0,7 нм) и мезо- (3,0–5,0 нм) пористыми традиционными синтетическими носителями (SiO_2 , Al_2O_3 , цеолитами и др.). Такие наноматериалы представляют большой интерес для использования в практике адсорбции, в качестве носителей катализаторов, а также как нанореакторы при синтезе активных компонентов внутри пор [8–10].

В настоящее время налажено промышленное получение порошкообразных кислотно-активированных монтмориллонитов. Наиболее часто используются К-монтмориллониты К5, К10, К20, К30 ($S_{\text{уд}} = 200, 240, 240, 330 \text{ м}^2/\text{г}$, соответственно) на основе природных глин месторождений Баварии, производимые фирмой «Süd Chemie AG» [11, 12]; монтмориллониты

Filtrol 24 ($S_{\text{уд}} = 337 \text{ м}^2/\text{г}$) и Filtrol 124 ($S_{\text{уд}} = 332 \text{ м}^2/\text{г}$), производимые фирмой «Filtrol-Harshaw» (США) [13]; бентонит месторождения в Алжире ($S_{\text{уд}} = 169 \text{ м}^2/\text{г}$) [14].

В промышленном масштабе разрабатывается Таганское месторождение бентонитовых глин (Республика Казахстан), в которых содержание монтмориллонита составляет более 90% (в качестве незначительной примеси зафиксированы только каолинит и α -кварц) [15].

Морфологические формы частиц монтмориллонитов

Исследование морфологии частиц естественных Таганских монтмориллонитов методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения показало, что кальциевая форма монтмориллонита (CaM) представляет собой скопление агрегатов из равноразмерных тонкодисперсных чешуйчатых частиц, средний размер $500 \times 1000 \text{ нм}$ (рис. 1А). Частицы натриевой формы монтмориллонита (NaM) имеют редко встречающуюся удлиненную брусковидную, желобкообразную форму. Размер желобков составляет $50\text{—}150 \text{ нм}$ в поперечнике, длина $700\text{—}1000 \text{ нм}$ (рис. 1Б).

Различие морфологических форм CaM и NaM связано со строением октаэдрического слоя монтмориллонитов и с содержанием в них катионов Fe^{3+} , Mg^{2+} , изоморфно замещающих ионы алюминия. Известно, что такие удлиненные формы образуются в результате замещения ионов Al^{3+} , находящихся в кристаллической решетке, ионами Fe^{3+} , Mg^{2+} , размеры которых с трудом приспособляются к октаэдриче-

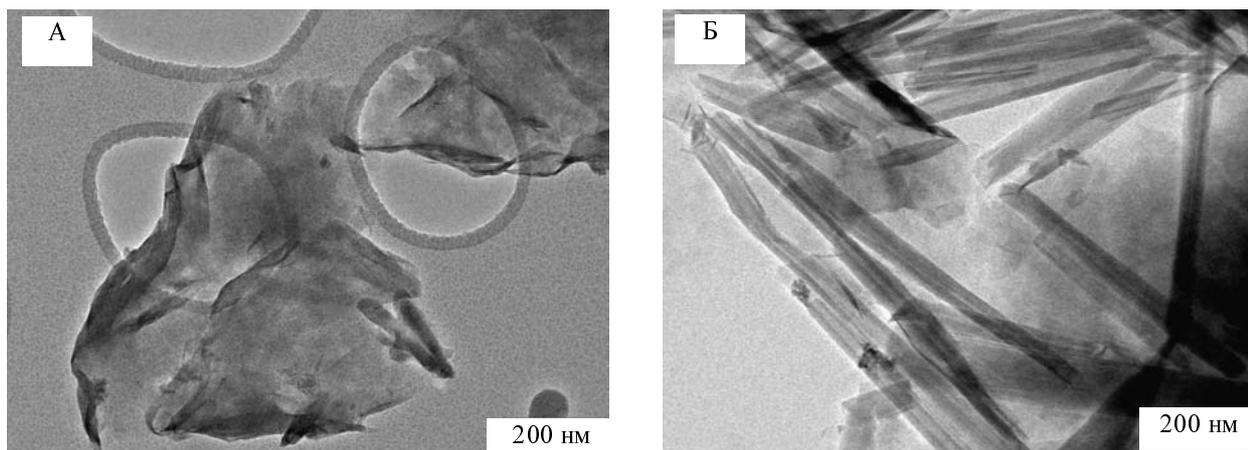


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки исходных монтмориллонитов Таганского месторождения:

А — CaM; Б — NaM

ским позициям алюмооксидного каркаса. В результате возникают линейные напряжения в кристаллической решетке [3, 16].

Исследование химического состава Таганских естественных монтмориллонитов (табл. 1) показывает двукратное превышение железа в NaM-форме по сравнению с CaM-формой.

Таблица 1

Состав естественных Ca- и Na-монтмориллонитов (CaM и NaM)

Образец	Содержание, % (масс.) (в расчете на абсолютно сухие вещества)					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O
CaM	65,0	23,2	3,4	4,1	2,6	0,4
NaM	66,2	20,8	7,3	3,2	1,3	1,2

Кислотная активация монтмориллонитов

Для придания сорбционных и других полезных свойств бентониты подвергают активации, для чего используют различные физические и химические методы воздействия: механические [1], механо-химические [17, 18], термические [19], ионный обмен [13, 15, 19], обработку кислотами [6, 7, 17, 20–22] и др. Сущность активации состоит в избирательном изменении химического состава бентонитов, в результате которого увеличиваются удельная поверхность, удельный объем пор [2, 7, 21, 23, 24], кислотность поверхности [11, 13, 25], повышается термостабильность [19], улучшаются другие важные характеристики материала.

Мягкая активация, например, ионный обмен в растворах солей и разбавленных кислотах, не изменяет основной структурный мотив материала, упаковку и размеры первичных частиц, а модифицирует только свойства поверхности частиц глины [26].

Жесткая обработка, например, кислотами, может приводить к полному разрушению исходной кристаллической структуры [21, 26].

По характеру и силе воздействия на монтмориллониты кислоты можно разделить на три группы. Первую группу составляют разбавленные минеральные

кислоты и органические кислоты, которые извлекают из решетки монтмориллонита в раствор только обменные катионы, не затрагивая кристаллическую структуру его первичных частиц, сохраняя как алюмосиликатные слои, так и порядок их упаковки в базальном направлении. Пористая структура при этом практически остается неизменной: удельная поверхность $S_{уд} = 60–70 \text{ м}^2/\text{г}$, предельный удельный объем сорбционного пространства $V_s \approx 0,1 \text{ см}^3/\text{г}$.

Вторая группа — растворы минеральных кислот средних концентраций (2–4 н.). Они извлекают в раствор обменные (Na^+ , Ca^{2+}) и октаэдрические катионы (Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+}), разупорядочивают алюмокремниевые пакеты в базальном направлении, не затрагивая структуру алюмосиликатных слоев, и значительно развивают поровое пространство, увеличивая $S_{уд}$ до $330 \text{ м}^2/\text{г}$, V_s до $0,5 \text{ см}^3/\text{г}$.

Третья группа — это концентрированные минеральные кислоты (более 4 н.), которые разрушают кристаллическую структуру монтмориллонита, вымывают все катионы, кроме кремния, в результате чего образуется высокопористый оксид кремния [18, 27].

Обработанные кислотами монтмориллониты находят широкое применение в качестве кислотных катализаторов многих органических реакций (крекинг, изомеризация, алкилирование, ацетилирование, димеризация и полимеризация ненасыщенных углеводородов, гидрирование и дегидрирование углеводородов, дегидратация спиртов, гидратация олефинов, гидроочистка, образование эфиров и др.) [11, 13, 28–31].

Структурные и морфологические исследования активированных монтмориллонитов

Системные исследования кислотной активации монтмориллонитов Таганского месторождения показали, что развитие удельной поверхности и пористой структуры не зависит от природы кислоты, а определяются количеством экстрагированных ионов (рис. 2).

Кислотная обработка бентонитовых глин увеличивает удельную поверхность монтмориллонита от 60 (в естественных глинах) до $80–460 \text{ м}^2/\text{г}$, при этом суммарный удельный объем пор возрастает от 0,10 в естественном монтмориллоните до $0,55 \text{ см}^3/\text{г}$ в активиро-

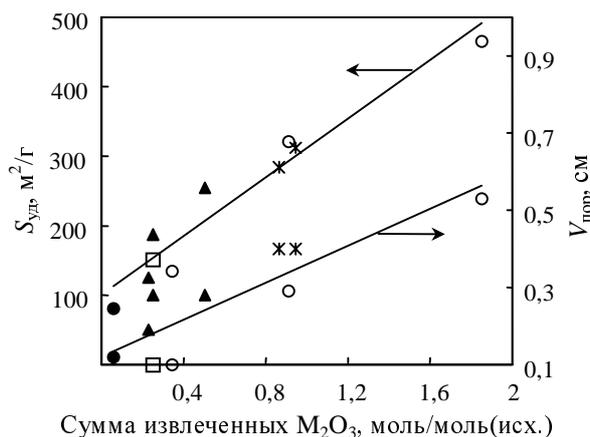


Рис. 2. Зависимость удельной поверхности и удельного объема пор (на примере натриевого монтмориллонита) от общего количества удаляемых при кислотной обработке катионов Al^{3+} , Fe^{3+} :

Кислоты-активаторы: \blacktriangle — HNO_3 , 0,8 М, 1,7 М, 2,6 М; \circ — H_3PO_4 , 0,5 М, 1,1 М, 2,9 М; \bullet — CH_3COOH , 0,8 М; \square — H_2SO_4 , 0,5 М; \times — HCl , 1,4 М, 2,9 М

ванном. В зависимости от природы и силы кислоты кристаллическая структура монтмориллонита может быть сохранена, как это наблюдается в случае обработки уксусной, серной, азотной, соляной кислотами и слабыми растворами фосфорной кислоты, либо разрушена, например при обработке 2,9 М фосфорной кислотой.

При кислотной обработке бентонитовых глин основная часть щелочных и щелочноземельных катионов (обменных) заменяется протоном кислоты, затем водородная форма в процессе старения глин самопроизвольно превращается в Al-Fe-Mg-форму [12, 32, 33].

Экстракция ионов Na^+ , Ca^{2+} и Fe^{3+} в обменной области приводит к увеличению удельной поверхности образцов от 60 до 100–150 m^2/g и удельного объема пор от 0,10 до 0,11–0,13 cm^3/g . Дальнейший рост удельной поверхности прямо пропорционален количеству экстрагированных из кристаллической решетки

ионов Al^{3+} и изоморфно замещающих Mg^{2+} и Fe^{3+} из октаэдрического слоя монтмориллонитов.

Известно, что природные бентонитовые глины имеют небольшую пористость в области пор радиусом 1,8–2,0 нм. Обработка глин кислотами средних концентраций приводит к увеличению объема этих пор. Это происходит как за счет удаления межслоевых катионов, что вызывает ослабление межслоевого притяжения и расширение пространства между чешуйками глины (т.е. расслаивание), так и в результате частичной деструкции октаэдрического слоя (удаление ионов растворимых металлов, таких как Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+}) [26, 33].

Рис. 3, демонстрирующий кинетику извлечения катионов металлов при кислотной активации CaM и NaM под действием 2,9 М HCl, показывает, что в первые минуты активации в раствор экстрагируются обменные катионы Ca^{2+} и Na^+ , причем ионы Na^+ удерживаются в NaM прочнее, несмотря на их более высокое содержание. В этот же период в раствор переходит и часть катионов железа, что несколько неожиданно. Известно, что катионы Fe^{3+} и Mg^{2+} , изоморфно замещающие алюминий в октаэдрическом слое, экстрагируются медленно, по мере постепенного его разрушения [1, 21, 31, 34]. Этому процессу предшествует увеличение дисперсности монтмориллонита и полное разрушение наиболее мелких его кристаллов.

Поскольку в Таганских монтмориллонитах отсутствуют примеси магнитных фаз, переход в раствор катионов железа в первые минуты кислотной обработки может свидетельствовать о том, что часть этих катионов локализована в обменном положении в CaM и NaM, а не представляет отдельную фазу оксидов железа. Это подтверждается результатами исследования естественных и кислотно-активированных CaM и NaM методом ЭПР.

Все образцы имеют два типа спектров ЭПР ионов Fe^{3+} . Линии спектров типа *a* с *g*-фактором, равным 4,27, принадлежат изолированным ионам Fe^{3+} в искаженной октаэдрической позиции, линии типа *b* с $g \approx 2,7$ и $g \approx 2,1$ относятся к взаимодействующим между собой ионам Fe^{3+} в соседних катионных (обменных) позициях [35, 36].

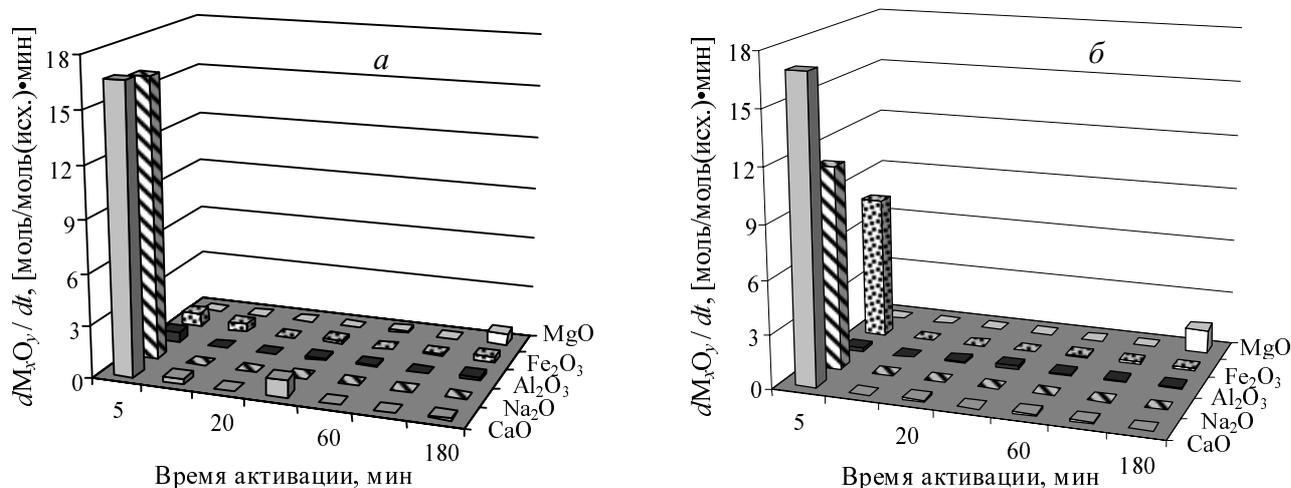


Рис. 3. Кинетические результаты извлечения катионов металлов при кислотной активации (2,9 М HCl) монтмориллонитов:

a — CaM, *b* — NaM

Интенсивность спектров типа *a* для природных Ca(Na)-монтмориллонитов по сравнению с образцами Ca(Na)M, обработанными соляной кислотой, выше приблизительно в 1,5 раза. Спектры типа *b* природных и кислотно-обработанных образцов также существенно различаются. В группе природных образцов наблюдается широкий спектр $\Delta H \approx 175\text{--}200$ мТл с $g = 2,7$, а в группе кислотно-обработанных — более узкий спектр $\Delta H \approx 100$ мТл с $g = 2,1$.

Известно, что ширина спектров и значения *g*-факторов коррелируют с размерами ферромагнитных кластеров: чем меньше кластер, тем уже спектр и тем ближе значение *g*-фактора к значению *g*-фактора для свободного электрона ($g_e = 2,0$) [37]. Учитывая высокую интенсивность и большую ширину спектров, можно сделать вывод о том, что содержание железа в обменном положении в природных монтмориллонитах значительно больше, чем в активированных образцах.

На основании кинетических данных экстракции катионов при обработке Ca- и Na-монтмориллонитов раствором соляной кислоты и данным ЭПР доказано, что обменный комплекс Таганских монтмориллонитов включает катионы Ca^{2+} , Na^+ и некоторое количество Fe^{3+} , причем в NaM обменных катионов Fe^{3+} больше, чем в CaM.

Кислотная активация вызывает также изменение формы частиц монтмориллонитов (рис. 4А). Частицы кальциевого монтмориллонита сохраняют морфологический мотив в виде пластин. В природном CaM листочки плотно упакованы и имеют вид одной массивной частицы (см. рис. 1А). При кислотной обработке массивные частицы разделяются на отдельные слои. Частицы натриевого монтмориллонита при кислотной обработке изменяют свою форму и размеры: дробятся на осколки различной длины от 100 до 500 нм с поперечным размером от 20 до 150 нм и расщепляются на отдельные чешуйки длиной от 50 до 100 нм и толщиной ~1 нм (см. рис. 4Б). Так же, как и в случае CaM, некоторые частицы NaM разрушаются до тонкодисперсной фазы, образуя бесформенные скопления, в которых присутствует свободный оксид кремния.

Процессы формирования композиционных наноматериалов

В качестве связующих для приготовления катализаторов широкое распространение получили неорганические соединения, такие как гидроксид алюминия, золи кремниевой кислоты, полифосфаты [10, 38]. Для синтеза композитов на основе активированных монтмориллонитов в качестве связующего использовали гидроксид алюминия.

Первоначально смесь компонентов для приготовления композитов представляет собой дисперсную систему в виде хаотично расположенных микрообъектов — анизометричных частиц (игл, пластинок, желобков), разделенных между собой жидкой прослойкой. Такая система отличается плохой текучестью, проявляет значительные аномалии вязкости, легко расслаивается [39, 40].

Поскольку кислотно-активированный NaM характеризуется широким интервалом размеров первичных частиц (от тонких коротких чешуек до длинных, частично расщепленных желобков), а для CaM характерен узкий интервал размеров частиц, то для формирования более тонкодисперсного и однородно-пористого композиционного материала предпочтителен CaM. Этот вывод подтверждают параметры пористой структуры композиционных систем $80\text{CaM}_{\text{HCl}}\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3$ и $80\text{NaM}_{\text{HCl}}\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3$ (80 и 20 — процентное содержание соответствующих компонентов), представленные в табл. 2 и на рис. 5. Композиционные наноматериалы обладают высокоразвитой монодисперсной пористой структурой в области размеров пор 1,8—2,5 нм (см. рис. 5) и удельной поверхностью 290 м²/г ($80\text{CaM}_{\text{HCl}}$ -

Таблица 2

Параметры пористой структуры и механическая прочность композиционных материалов на основе кислотно-активированных монтмориллонитов

Образец	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	V_s , см ³ /г	Прочность, кг/см ²
$80\text{CaM}_{\text{HCl}}\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3$	290	0,36	161
$80\text{NaM}_{\text{HCl}}\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3$	320	0,43	117

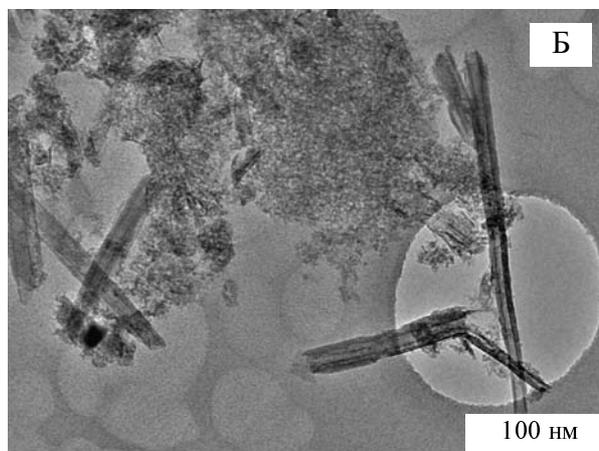
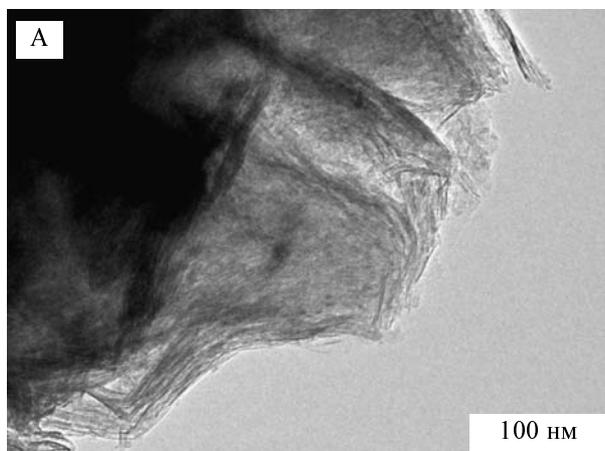


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки монтмориллонитов Таганского месторождения, обработанных соляной кислотой:

А — CaM, Б — NaM

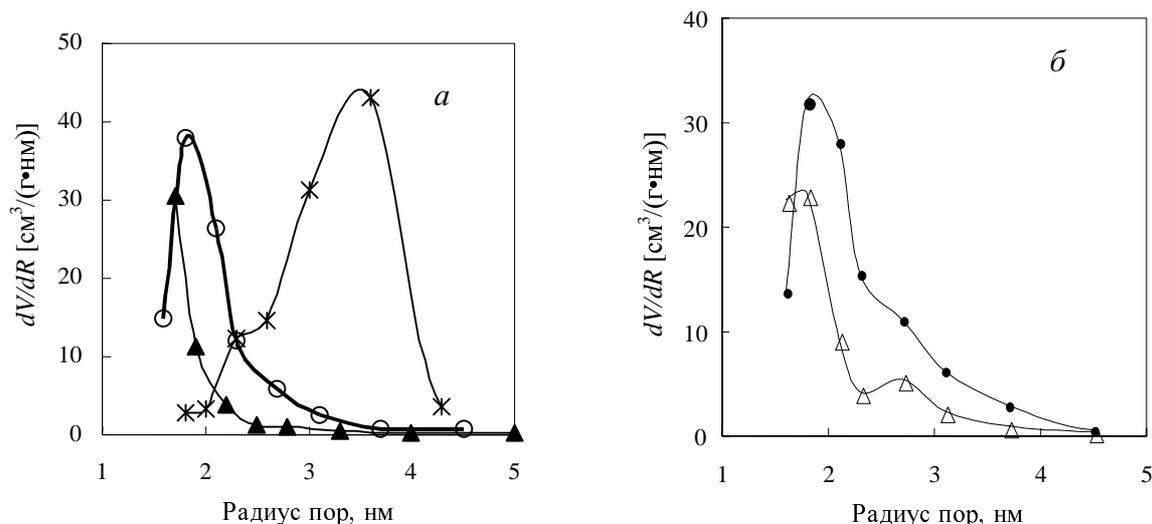


Рис. 5. Дифференциальные кривые распределения пор в исходных компонентах и композиционных наноматериалах:

a — исходные компоненты (кислотно-активированные CaM и NaM и оксид алюминия), * — Al₂O₃, ▲ — CaM_{HCl}, ○ — NaM_{HCl}; *б* — композиционные наноматериалы, Δ — 80CaM_{HCl}-20Al₂O₃, ● — 80NaM_{HCl}-20Al₂O₃

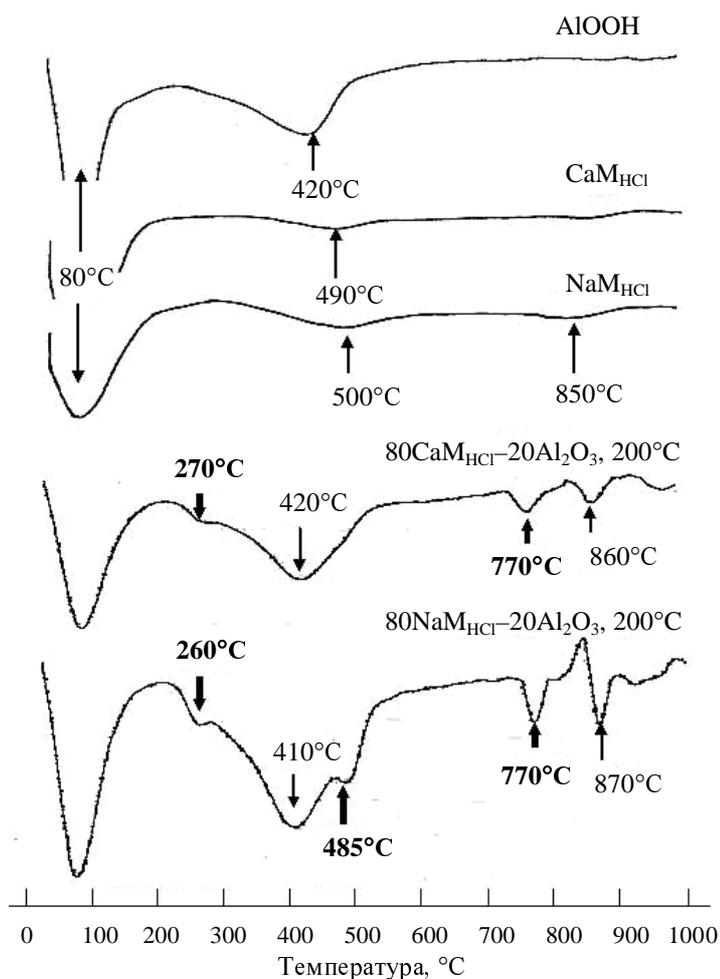


Рис. 6. Термограммы исходных компонентов и композиционных наноматериалов состава 80CaM_{HCl}-20Al₂O₃ и 80NaM_{HCl}-20Al₂O₃

20Al₂O₃), 320 м²/г (80NaM_{HCl}-20Al₂O₃). Пористая структура образца 80CaM_{HCl}-20Al₂O₃ характеризуется более узким фактором распределения объемов пор по радиусам по сравнению с 80NaM_{HCl}-20Al₂O₃.

Диспергирование частиц компонентов и формирование фаз взаимодействия синтезированных композиционных наноматериалов наблюдали на дифрактограммах, электронно-микроскопических снимках и термограммах.

На термограммах композиционных наноматериалов (рис. 6) имеются сигналы в области температур 270 и 770 °С, которые отсутствуют на термограммах исходных компонентов. Это свидетельствует об образовании новых поверхностных фаз взаимодействия, вносящих вклад в формирование прочностных контактов между частицами компонентов композиционных материалов.

В процессе образования композитов из активированного монтмориллонита и гидроксида алюминия формируются системы, характеризующиеся деформированной дисперсной кристаллической структурой оксида алюминия с размером первичных кристаллитов менее 2,0 нм. При этом частицы монтмориллонита дополнительно диспергируются, уменьшаясь до 12,0 нм в композите с CaM и 9,0 нм в композите с NaM, сохраняя при этом неизменной свою кристаллическую структуру.

Заключение

При формировании композиционных материалов на основе системы монтмориллонит—гидроксид алюминия протекают процессы диспергирования компонентов, образования фаз взаимодействия, изменения кристаллической структуры, которые являются причинами неаддитивности свойств композитов и

их составляющих. Принципы и методы управления этими процессами составляют научную основу химического конструирования материалов с ярко выраженной монодисперсной структурой в области мелких мезопор, лежащих в интервале 1,8—2,5 нм. Использование этих материалов в качестве носителей перспективно для создания наноструктурированных каталитических систем нового поколения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сырьевая база бентонитов СССР и их использование в народном хозяйстве. М.: Недра, 1972, 288 с.
2. Мерабишвили М.С. Бентонитовые глины. Л.: Госгеолтехиздат, 1962, 128 с.
3. Грим Р. Минералогия и практическое использование глин. М.: Мир, 1967, 512 с.
4. Куковский Е.Г. Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов. Киев: Наукова думка, 1966, 132 с.
5. Montes-H G., Duplay J., Martinez L., Geraud Y., Rousset-Tournier B. Appl. Clay Sci., 2003, v. 23, p. 309—321.
6. Дистанов У. Г., Михайлов А. С., Конохова Т. П. и др. Природные сорбенты СССР. М.: Недра, 1990, 208 с.
7. Батталова Ш.Б. Физико-химические основы получения и применения катализаторов и адсорбентов из бентонитов. Алма-ата: Наука, 1986, 168 с.
8. Суздальев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006, 592 с.
9. Огенко В.М., Дубровина Л.В., Лысюк Л.С. Украинский химический ж., 2005, т. 71, № 11—12, с. 16—20.
10. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. М.: Академкнига, 2006, 309 с.
11. Flessner U., Roziure D. J., Zajac J., Storaro L., Lenarda M., Paran M., Jimenez-Lopez A., Rodriguez-Castellyn E., Trombetta M., Busca G. J. Mol. Catal. A: Chem., 2001, v. 168, p. 247—256.
12. Hart M.P., Brown D.D. J. Mol. Catal., A, 2004, v. 212, p. 315—321.
13. Moronta A., Luengo J., Ramirez Y., Quiñonez J., González E., Sánchez J. Appl. Clay Sci., 2005, v. 29, p. 117—123.
14. Harrad D., Chambellan A., Lavalley J.C. Calal. Let., 1998, v. 54, p. 227—233.
15. Дроздов В.А., Доронин В.П., Сорокина Т.П., Гуляева Т.И., Дулякин В.К. Кинетика и катализ, 2001, т. 42, № 1, с. 129—138.
16. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбенты, их получение, свойства и применение. Л.: Наука, 1978.
17. Лантева Е.С., Юсупов Т.С., Бергер А.С. Физико-химические изменения слоистых силикатов в процессе механической активации. Новосибирск: Наука, 1981, 87 с.
18. Дудкин Б.Н., Лоухина И.В., Аввакумов Е.Г., Исупов В.П. Химия в интересах устойчивого развития, 2004, т. 12, с. 327—330.
19. Neaman A., Pelletier M., Villieras F. Appl. Clay Sci., 2003, v. 22, p. 153—168.
20. Adams J.M. Ibid., 1987, v. 2, p. 309—342.
21. Gates W.P., Anderson J.S., Raven M.D., Churchman G.J. Ibid., 2002, v. 20, p. 189—197.
22. Colina F.G., Costa J. Ind. Eng. Chem. Res., 2005, v. 44, p. 4495—4500.
23. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984, 592 с.
24. Corma A., Garcia H. Catal. Today, 1997, v. 38, p. 257—308.
25. Okada K., Arimitsu N., Kameshima Y., Nakajima A., MacKenzie K.J.D. Appl. Clay Sci., 2006, v. 31, p. 185—193.
26. Kumar P., Jasra R.V., Bhat T.S.G. Ind. Eng. Chem. Res., 1995, v. 34, p. 1440—1448.
27. Okada K., Arimitsu N., Kameshima Y., Nakajima A., MacKenzie K.J.D. Appl. Clay Sci., 2005, v. 30, p. 116—124.
28. Murray H.H. Clay Miner., 1999, v. 34, p. 393—398.
29. Yadav M.K., Chudasma C.D., Jasra R.V. J. Mol. Catal., A: Chem., 2004, v. 216, p. 51—59.
30. Mahmoud S., Saleh S. Clays and Clay Miner., 1999, v. 47, p. 481—486.
31. Adams J.M., Clapp T.V., Clement D.E. Clay Miner., 1983, v. 18, p. 411.
32. Tyagi B., Chudasma C.D., Jasra R.V. Ibid., 2006, v. 31, p. 16—28.
33. Rhodes C.N., Brown D.R. Catal. Let., 1994, v. 24, p. 285—291.
34. Tkač I., Komadel P., Müller D. Clay Miner., 1994, v. 29, p. 11—19.
35. Гилинская Л.Г., Григорьева Т.Н., Разворотнева Л.И., Трофимова Л.Б. Ж. неорганической химии, 2005, т. 50, № 4, с. 689—698.
36. Манк В.В., Карушкина А.Я., Овчаренко Ф.Д., Васильев Н.Г. Докл. АН СССР, 1974, т. 218, № 4, с. 921—923.
37. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. М.: Мир, ООО «Издательство АСТ», 2003, 683.
38. Дзисько В.А., Карнаухов А.П., Тарасова Д.В. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. Новосибирск: Наука, 1978, 384 с.
39. Каплан Ф.С., Пивинский Ю.Е. Реологические и коллоидно-химические свойства керамических дисперсных систем. В сб.: Химия и технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов. Л.: Наука, 1989, с. 125—141.
40. Непер Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами. М.: Мир, 1986, 487 с.