

О.В. САВОВА, Л.Л. БРАГІНА, О.В. БАБІЧ

ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ВЗАЄМОДІЇ СКЛОКРИСТАЛІЧНИХ  
КАЛЬЦІЄСИЛІКОФОСФАТНИХ МАТЕРІАЛІВ З АЛЬБУМІНОМ

Національний технічний університет „Харківський політехнічний інститут”

Синтезовано біоактивні кальцієсилікофосфатні склокристалічні матеріали на основі системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{RO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ . Встановлено можливість одержання апатитового шару на поверхні дослідних матеріалів в результаті їх взаємодії з альбуміном. Визначено особливості цього процесу в залежності від хімічного складу та структури синтезованих склокристалічних матеріалів.

**Вступ**

Ключовим питанням встановлення механізму біоактивності неорганічних матеріалів є виявлення характеру їх поведінки в живому організмі (*in vivo*). З позицій фізикохімії механізм утворення зв'язку біоматеріалу з кісткою полягає в реалізації комплексу наступних поверхневих явищ і процесів: розчинення матеріалу, осадження на поверхні матеріалу компонентів середовища, гетерогенне зародкоутворення кристалів апатиту та структурні перетворення в поверхневих шарах матеріалу [1].

Процес розчинення кальцієфосфатних стекол складається з декількох стадій, в яких беруть участь як модифікатор — катіон кальцію, так і склоутворювач — оксид фосфору, присутній у структурі скла у вигляді фосфатних аніонів ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{PO}_3^-$  та ін.). У розчині після термостатування матеріалів є і іони  $\text{Ca}^{2+}$ , і фосфатні аніони різного складу, такі як  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , здатні утворювати в розчині цілу низку сполук, що характеризуються слабко-кислою реакцією. При цьому і рухливість катіонів, і склад фосфатних аніонів визначаються структурою і складом залишкової склофази, а загальна розчинність матеріалу складається з розчинності скловидної і кристалічних фаз [2].

Для встановлення механізму біоактивності склоподібних і склокристалічних матеріалів важливим є дослідження розчинності та структури їх поверхні в фізіологічних розчинах і середовищах, які імітують плазму крові (*in vitro*). Склад і кислотно-основні характеристики середовища істотно впливають на кінетику зростання кристалів гідроксіапатиту. Його кристалізації сприяє відносна сталість рН (7,3) фізіологічних середовищ, а також присутність у складі штучної плазми. Як встановили Путяєв [3] та Строганова [4], інтенсивність утворення гідроксіапатиту збільшується у ряді: вода — фізіологічний розчин — штучна плазма. Кристалохімічна структура гідроксіапатиту, який утворюється, також залежить від складу фізіологічно-

го середовища, оскільки в процесі зростання кристали захоплюють домішки катіонів даного середовища і утворюють нестехіометричні тверді розчини. Це дозволяє стверджувати про виникнення на поверхні біоматеріалів апатитоподібних структур, а не чистого гідроксіапатиту.

У результаті процесів взаємодії імплантату з середовищем живого організму на межі розділу «біоматеріал—кістка» з'являється проміжна зона, яка характеризується вираженим градієнтом концентрації окремих компонентів [1]. При вмісті  $\text{SiO}_2$  у кремнієвмісних кальцієсилікофосфатних склома матеріалах у кількості 46—55 мол. % структура цієї зони неоднорідна за товщиною: безпосередньо на поверхні імплантату спостерігається утворення аморфного кремнегелевого шару, збідненого іншими компонентами; далі розташовується кальцієфосфатний шар, який має аморфну структуру.

Хенчем було встановлено співвідношення компонентів Si:Ca:P для резорбуючих стекол з втратами маси близько 2% після витримки у фізіологічних розчинах [1]. Склома матеріал на межі з кремнегелевим шаром характеризується співвідношенням компонентів Si:Ca:P=2,1:0,6:0,4 відносних одиниць. Кремнегелевий же шар на межі з кальцієфосфатним шаром характеризується співвідношенням компонентів Si:Ca:P=2,8:0,2:0,1 відносних одиниць та товщиною близько 80 мкм, тоді як кальцієфосфатний шар на межі з кісткою характеризується співвідношенням компонентів Si:Ca:P=0,2:1,4:2,2 відносних одиниць та товщиною близько 40 мкм.

Кристалізація збагаченого фосфатом шару з утворенням гідроксіапатиту протікає більш інтенсивно в кальцієсилікофосфатних склокристалічних матеріалах з підвищеною резорбцією, аніж в стійких протягом тривалого часу. Однак, поряд з резорбцією при одержанні біоактивних матеріалів для кісткового ендопротезування важливим є забезпечення їх високих механічних властивостей, які до-

сягаються, головним чином, в резистивних склокристалічних матеріалах шляхом кристалізації в них  $\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  та ін. при температурах в межах  $1050\text{--}1100^\circ\text{C}$ . Відсутність вітчизняних розробок біоактивних матеріалів на основі кальцієсилікофосфатних склокристалічних матеріалів з поверхнево-контрольованою розчинністю та механічною міцністю, близькою до натуральної кістки, визначає актуальність одержання біосумісних апатитовмісних склокристалічних матеріалів для кісткового ендопротезування.

Метою даної роботи був синтез біоактивних кальцієсилікофосфатних склокристалічних матеріалів та дослідження особливостей їх взаємодії з альбуміном для встановлення можливості одержання апатитового шару після їх витримання у фізіологічному середовищі.

**Експериментальна частина**

Розчинність дослідних матеріалів визначали за втратами маси ( $\Pi_m$ , %) після витримання у 10% розчині альбуміну протягом 30 діб. Концентраційний розподіл елементів Ca, P, Si, Al, Ti та Zr в поверхневих шарах матеріалів визначали кількісним методом з використанням енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного аналізу на аналізаторі елементного складу EXPERT 3L за зміною вмісту елементів ( $\omega$ ), мас.% та якісним методом на спектрометрі «СПРУТ» за зміною інтенсивності ліній елементів (I) в імп./с.

Для розробки біосумісних склокристалічних матеріалів була обрана базова система  $\text{Na}_2\text{O}\text{--}\text{CaO}\text{--}\text{R}_2\text{O}_3\text{--}\text{RO}_2\text{--}\text{P}_2\text{O}_5\text{--}\text{SiO}_2$ , де  $\text{RO}_2\text{--}\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ;  $\text{R}_2\text{O}_3\text{--}\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Для синтезу модельних стекел були обрані області в псевдопотрійних систем  $\Sigma\text{--}\text{Na}_2\text{O}+\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 1);  $(\text{B}_2\text{O}_3+\text{Na}_2\text{O}+\Sigma)\text{--}(\text{Al}_2\text{O}_3+\Sigma)\text{--}(\text{RO}_2+\Sigma)$ , де  $\Sigma\text{--}\text{CaO}+\text{P}_2\text{O}_5+\text{SiO}_2$  (рис. 2);  $(\text{Na}_2\text{O}+\text{B}_2\text{O}_3+\Sigma)\text{--}(\text{RO}_2+\Sigma)\text{--}(\text{Al}_2\text{O}_3+\Sigma)$ , де  $\Sigma\text{--}\text{CaO}+\text{P}_2\text{O}_5+\text{SiO}_2$  (рис. 3), які входять до складу базової системи. В цих псевдопотрійних системах групування компонентів було здійснено за принципом регулювання співвідношення фазоутворюючих компонентів. Так, групи  $(\text{CaO}+\text{P}_2\text{O}_5)$  та  $\text{RO}_2$  є кристалоутворюючими комплексами; група  $\text{R}_2\text{O}_3$  – склоутворюючим комплексом; група  $(\text{B}_2\text{O}_3+\text{Na}_2\text{O})$  визначає легкоплавкість дослідних стекел і група  $(\text{Na}_2\text{O}+\text{Al}_2\text{O}_3)$  відповідає за розчинність дослідних стекел.

В означених псевдопотрійних системах було синтезовано 11 складів модельних стекел БС з вмістом мол. %:  $\text{SiO}_2$  від 45 до 55,  $\text{P}_2\text{O}_5$  від 5 до 10;  $\text{CaO}$  від 15 до 25, вміст  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  складав від 0 до 5. Окрім того, було синтезовано скло БС-9, яке додатково містило 4 мол. %  $\text{MgO}$ . В дослідних стеклах вміст  $\text{CaO}$  і  $\text{P}_2\text{O}_5$  коливався відповідно від 25 до 30 мол. % та їх співвідношення – від 2,5 до 5,0 (табл. 1).

Варіння модельних стекел здійснювали у корундових тиглях при температурі  $1450\text{--}1550^\circ\text{C}$  протягом 4 год з наступним виливанням на мета-

леву пластину. В даних умовах не вдалося одержати якісне скло БС-9.

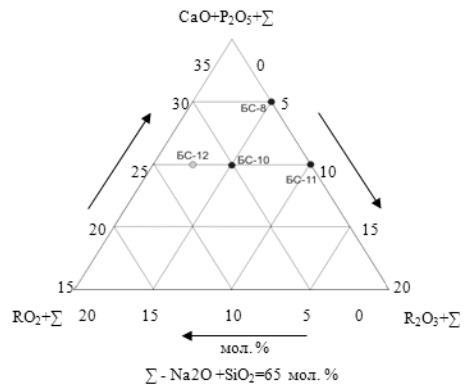


Рис. 1. Псевдопотрійна система  $(\text{CaO}+\text{P}_2\text{O}_5+\Sigma)\text{--}(\text{R}_2\text{O}_3+\Sigma)\text{--}(\text{RO}_2+\Sigma)$ , де  $\Sigma\text{--}\text{Na}_2\text{O}+\text{SiO}_2$ ,  $\text{RO}_2\text{--}\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ;  $\text{R}_2\text{O}_3\text{--}\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$

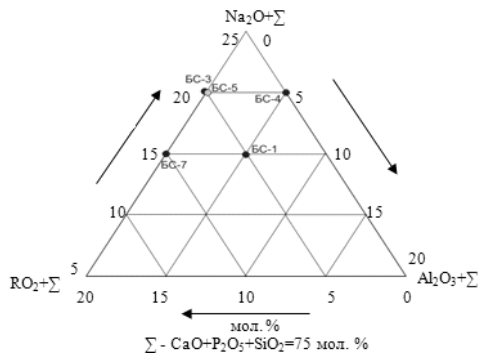


Рис. 2. Псевдопотрійна система  $(\text{Na}_2\text{O}+\Sigma)(\text{Al}_2\text{O}_3+\Sigma)\text{--}(\text{RO}_2+\Sigma)$ , де  $\Sigma\text{--}\text{CaO}+\text{P}_2\text{O}_5+\text{SiO}_2$ ,  $\text{RO}_2\text{--}\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ;  $\text{R}_2\text{O}_3\text{--}\text{B}_2\text{O}_3$

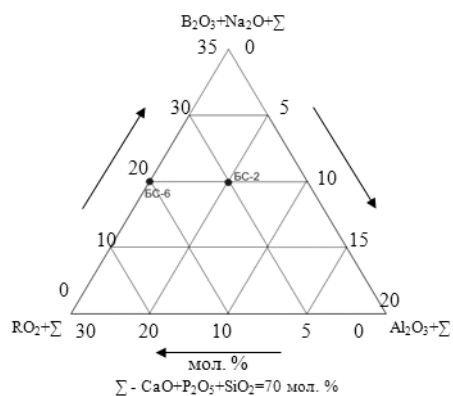


Рис. 3. Псевдопотрійна система  $(\text{B}_2\text{O}_3+\text{Na}_2\text{O}+\Sigma)\text{--}(\text{RO}_2+\Sigma)\text{--}(\text{Al}_2\text{O}_3+\Sigma)$ , де  $\Sigma\text{--}\text{CaO}+\text{P}_2\text{O}_5+\text{SiO}_2$ ,  $\text{RO}_2\text{--}\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ;  $\text{R}_2\text{O}_3\text{--}\text{B}_2\text{O}_3$

З метою одержання склокристалічних матеріалів на основі дослідних стекел були використані порошки, просіяні крізь сито № 008. Зразки готували методом напівсухого пресування з викори-

Вміст та співвідношення основних фазоутворюючих компонентів в модельних стеклах

Компонент	Вміст (мол.%) та співвідношення компонентів в модельних стеклах																							
	БС-1		БС-2		БС-3		БС-4		БС-5		БС-6		БС-7		БС-8		БС-9		БС-10		БС-11		БС-12	
$\Sigma\text{CaO}+\text{P}_2\text{O}_5$	25		25		25		25		25		25		25		30		33		25		25		25	
$\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$	2,5		2,5		2,5		2,5		2,5		2,5		2,5		5,0		3		4,0		4,0		4,0	
$\text{Al}_2\text{O}_3$	5	–	5	5	–	5	5	5	–	–	–	5	–	–	5	–	3	–	5	–	5	5	–	5
$\text{V}_2\text{O}_5$	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
$\text{TiO}_2$	5	–	5	–	5	–	–	–	5	5	5	5	5	5	–	–	–	–	5	–	–	–	5	5
$\text{ZrO}_2$	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

станням у якості тимчасової зв'язки карбоксиметилцелюлози. Вони мали форму циліндрів з діаметром 5 мм та висотою 10 мм. Термооброблення матеріалів було виконано при температурах від 900 до 1100°C у залежності від складу протягом 1 год. Маркування спечених склокристалічних матеріалів відповідає маркуванню відповідних стекел.

### Результати та їх обговорення

Резорбція та зародкоутворення кристалів гідроксіапатиту на поверхні кальцієсилікофосфатних матеріалів визначається структурою, кристалізаційною здатністю скла та видом контактного середовища.

Класичний випадок пересичення розчину шляхом вилуговування компонентів матеріалу та утворення на ньому аморфного шару може спостерігатися *in vitro* при використанні модельного середовища організму, яке включає катіони  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  та аніони  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ . В даній роботі у якості контактного середовища було обрано альбумін – речовину, що заміщує плазму крові і складається з поліпептиду, який є одним з головних білкових компонентів сироватки крові. За характером розчинності в альбуміні можна судити про склад та структуру поверхні, яка контактує з поліпептидом, що є важливим при вивченні формування апатитового шару на біоматеріалі під дією органічної складової кісткового матриксу.

Раніше нами було встановлено [5], що дослідні склокристалічні матеріали на основі кальцієсилікофосфатних стекел відносяться до матеріалів з поверхневою контрольованою розчинністю, яка залежить від ступеня зв'язаності каркасу скла, виду та вмісту кристалічних фаз. Найвищим показником розчинності характеризується дослідне скло БС-1 з  $\Pi_m=0,88\%$ , найнижчим – БС-5 з  $\Pi_m=0,05\%$ .

З метою встановлення можливості утворення кремнегелевого шару та стимулювання гетерогенної та гомогенної кристалізації апатитоподібних шарів були здійснені дослідження хімічного складу поверхневих шарів дослідних склокристалічних матеріалів *in vitro*.

В якості дослідних з перелічених матеріалів були обрані БС-1, БС-2, БС-5, БС-6, БС-10, БС-11 та БС-12, які характеризувалися наявністю фосфатів кальцію, та відрізнялися при цьому розчинністю в альбуміні і ступенем кристалізаційної

здатності [5].

За результатами вивчення концентраційного розподілу елементу Si було встановлено, що для усіх дослідних матеріалів після витримувannya їх в альбуміні характерним є значний вміст даного елементу в поверхневому шарі. Про це свідчать результати як кількісного аналізу з показниками  $\omega$  – від 20,5 до 35 мас. % та якісного аналізу з показниками I – від 175 до 275 імп./с (рис. 4, 5). Для матеріалу у низькокремнеземній області дослідної системи БС-2 з високими втратами маси  $\Pi_m=0,66\%$  після витримувannya у середовищі альбуміну характерними є найвищі значення  $\omega$  та I. Деякому зниженню значень  $\omega$  та I для матеріалу на основі скла БС-6 з вмістом  $\text{SiO}_2$  45 мол. % у вихідному склі при високій його розчинності вірогідно може відповідати значна концентрація елементу фосфору на поверхні скла. Слід відмітити, що у разі загального зниження розчинності для матеріалу БС-5 з вмістом  $\text{SiO}_2$  50 мол. % у вихідному склі незначно позначається на показниках  $\omega$  та I, які знаходяться на рівні цих показників для матеріалу БС-6. В матеріалах висококремнеземній області дослідної системи БС-10, БС-11 та БС-12 також спостерігаються досить високі значення даних показників. Найнижчі показники  $\omega$  та I для елементу кремнію спостерігаються для матеріалу БС-1 і визначаються, головним чином, високою кристалізаційною здатністю фосфатів кальцію. Отже, висока концентрація елементу Si на поверхні дослідних матеріалів свідчить про можливість утворення аморфного кремнеземистого шару і утворення на поверхні матеріалу зв'язків  $\equiv\text{SiOH}$  з наступною поліконденсацією



та адсорбцією катіонів  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Показники  $\omega$  та I для елементів Ca та P в поверхневому шарі дослідних матеріалів зростають відповідно збільшенню їх вмісту в складі дослідних стекел і також залежать від кристалізаційної здатності фосфатів кальцію та розчинності скломатриці. Так, найвищими показниками  $\omega$  та I для елементу Ca характеризуються матеріали БС-10, БС-11 та БС-12 з вмістом CaO 20 мол. % і значною кристалізаційною здатністю фосфатів кальцію. У зв'язку з інтенсивною кристалізацією гідрок-

сіпатиту для стекол з вмістом 15 мол.% СаО дані показники є більш високими для матеріалу БС-1, ніж для матеріалів БС-2, БС-5, БС-6. Показники  $\omega$  та I для Р є найменшими в матеріалах БС-10, БС-11 та БС-12, які містять 5 мол.% Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub>. Підвищення ж вмісту Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub> до 10 мол.% для матеріалів БС-1, БС-2 та БС-5, БС-6 позначається на зростанні показників  $\omega$  та I для елемента фосфору.

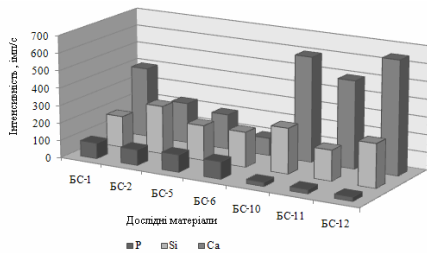


Рис. 4. Елементний склад на поверхні дослідних матеріалів за результатами вимірювань на «СПРУТ»

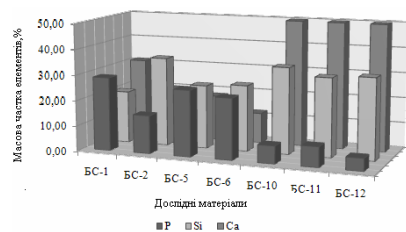


Рис. 5. Елементний склад на поверхні дослідних матеріалів за результатами вимірювань на EXPERT 3L

Для встановлення можливості утворення кремнегелевого та апатитоподібного шарів на поверхні дослідних матеріалів було здійснено співставлення співвідношення Si:Ca:P з відомими даними для резорбуючих кальцієсилікофосфатних стекол [1]. Так, при приведенні до одиниці вмісту кремнію для резорбуючих стекол дане співвідношення наступне: на межі скломатеріалу з кремнегелевим шаром воно складає 1:0,28:0,19, на межі кремнегелевого шару з кальцієфосфатним шаром — 1:0,07:0,035, на межі кальцієфосфатного шару з кісткою — 1:7:11. Вміст кремнію для розроблених матеріалів на основі кальцієсилікофосфатних стекол було також приведено до одиниці.

За результатами вимірювань концентраційного розподілу елементів Si, Ca та P на EXPERT 3L співвідношення Si:Ca=1:1,5–1,75 (табл. 2) на поверхні дослідних матеріалів БС-10, БС-11 та БС-12 після витримання їх в альбуміні наближається до співвідношення Si:Ca=1:7, яке спостерігається при зрощуванні резорбуючого скла з кісткою в умовах in vivo. [1]. Вміст фосфору на

поверхні дослідних матеріалів БС-10, БС-11 та БС-12 є незначним, що пов'язано з їх низькою розчинністю, яка складає від 0,05 до 0,88%. При цьому, співвідношення Ca:P=7,95; 3,75; 11,6 (табл. 2) на поверхні дослідних матеріалів БС-10, БС-11 та БС-12 відповідно збільшується при співвідношенні CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>=4 у вихідних стеклах. Для матеріалів БС-1, БС-2, БС-5 та БС-6 зменшення співвідношення Ca:P=2,1; 1,32; 0,68; 0,48 на поверхні матеріалів при співвідношенні CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>=2,5 у вихідних стеклах пояснюється підвищенням розчинності даних матеріалів, зокрема зростанням виходу іонів P<sup>5+</sup> [5].

Дослідження концентрації елемента Al в поверхневому шарі дослідних матеріалів є важливим з точки зору його небезпечної дії на організм людини за рахунок його значного вилугування [6].

Для матеріалів БС-1, БС-2, БС-10 та БС-11 з однаковим вмістом Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наявність елемента Al на його поверхні відрізняється і залежить від загальної розчинності скла. Для матеріалів БС-1 та БС-2 з найвищою розчинністю з П<sub>м</sub> в альбуміні показник щ є найвищим серед дослідних матеріалів і складає 16,82 та 10 мас.% відповідно. Зниження показнику щ для матеріалів БС-10 та БС-11 до 6,5 та 6 мас.%, відповідно можливо пов'язано з утворенням [AlPO<sub>4</sub>] і стабілізацією скляного каркасу. Високі показники вмісту Al для матеріалів БС-1 та БС-2 можуть негативно позначитися на санітарно-хімічних і гігієнічних властивостях імплантату [1].

Наявність Ti та Zr на поверхні дослідних матеріалів є необхідною для утворення груп Ti–ОН та Zr–ОН, що є важливим для гетерогенного зародкоутворення кристалів гідроксіапатиту.

Масова частка елемента Zr на поверхні дослідних матеріалів при однаковому вмісті 5 мол.% ZrO<sub>2</sub> у їх складі є високою і практично однаковою для дослідних матеріалів БС-5, БС-6 та БС-12 і складає 25,466, 20,946 та 24,47 мас.% відповідно. Вірогідно це пов'язано з октаедричним положенням Zr<sup>4+</sup>, що обумовлює значну кристалізаційну здатність цирконійвміщуючих фаз, особливо при одночасному вмісті TiO<sub>2</sub> та ZrO<sub>2</sub> у складі вихідних стекол.

Встановлено, що для дослідних матеріалів, які вміщують оксид титану, масова частка титану на поверхні залежить від координаційного стану катіону титану. У разі матеріалів БС-1, БС-2 та БС-10, БС-12 спостерігається найбільша кількість титану від 13,5% до 9,8 мас.% в поверхневому шарі і відповідає шестикоординатованому стану, як

Таблиця 2

Співвідношення Si:Ca:P на поверхні дослідних матеріалів

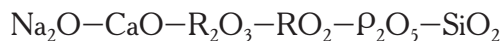
Si:Ca:P, ум.од.	БС-1	БС-2	БС-5	БС-6	БС-10	БС-11	БС-12
EXPERT 3L	1:1,5:1,4	1:0,57:0,43	1:0,68:1	1:0,48:1	1:1,59:0,2	1:1,5:0,4	1:1,75:0,15



було встановлено нами раніше за даними ІЧ-спектроскопії [7]. В той же час для матеріалу БС-5 з незначним вмістом  $ZrTiO_4$  та  $TiO_2$  і масовою часткою титану 5,0 мас. % характерним є тетраедричне положення титану.

#### **Висновки**

На основі системи



було синтезовано кальцієсилікофосфатні стекла та на їх основі одержано склокристалічні матеріали з контрольованою розчинністю в альбуміні.

Встановлено утворення фосфатів кальцію в поверхневому шарі дослідних матеріалів при співвідношенні в ньому  $Si:Ca:P=1:1,50-1,75:0,15-1,40$ . При цьому вміст кремнію, кальцію і фосфору зростає відповідно збільшенню їх вмісту у складі скла та рівню розчинності матеріалів. Вміст на поверхні дослідних матеріалів цирконію та титану залежить від їх координаційного стану та збільшується при кристалізації титанатів цирконію та рутилу.

Одержані результати доцільно використати при проектуванні складів склокристалічних матеріалів

іалів медичного призначення.

#### **СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ**

1. Саркисов П.Д. Направленная кристаллизация стекла – основа получения многофункциональных стеклокристаллических материалов – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1997. – 218 с.
2. Бучилин Н.В., Строганова Е.Е. Спеченные стеклокристаллические материалы на основе кальцийфосфатных стекол // Стекло и керамика. – 2008. – № 8. – С.8-11.
3. Путьяев В.Н. Современные керамические материалы // Соросовский образовательный журн. – 2004. – Т.8. – № 1. – С.44-50.
4. Строганова Е.Е., Михайленко Н.Ю. Кристаллизация титансодержащих кальциевофосфатных стекол // Строение, свойства и применение фосфатных, фторидных и халькогенидных стекол: междунар. научн.-техн. конф.: Тезисы докл. – Рига, 1990. – С.63-64.
5. Саввова О.В., Брагіна Л.Л., Бабіч О.В. Дослідження розчинності спечених кальцієсилікофосфатних склокристалічних матеріалів // Вопр. химии и хим. технологии. – 2011. – № 5. – С.146-150.
6. Грушко Я.М. Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах. – Л.: Химия, 1979. – 161 с.
7. Дослідження структуроутворення склокерамічних матеріалів на основі фосфатних стекол / О.В. Саввова, Л.Л. Брагіна, О.В. Бабіч, Д.Е. Пантус // Керамика: наука и жизнь. – 2011. – № 3. – С.34-42

Надійшла до редакції 5.01.2012