

УДК 544.463+532.612+631.4

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ АДсорбЦИОННЫХ СЛОЕВ ПРОДУКТОВ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ–ГАЗ

© 2020 г. С. Л. Хилько¹, *, М. И. Рогатко¹, Р. А. Макарова¹, Р. Г. Семенова¹

¹Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко,
ул. Р. Люксембург, 70, Донецк-114, 283114 Украина

*e-mail: sv-hilko@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.03.2020 г.

После доработки 15.05.2020 г.

Принята к публикации 23.05.2020 г.

Получены этокси- и аминопроизводные природных полимеров — гуминовых кислот — методом механохимического синтеза в вибрационном аппарате. Строение и физико-химические свойства их макромолекул изучены методами ИК- и УФ-спектроскопии. Определена их средняя молекулярная масса. Методами формы висячей капли и осциллирующей висячей капли исследованы тензиометрические и дилатационные реологические характеристики поверхностных слоев растворов модифицированных производных гуминовых кислот на границе с воздухом. Установлено, что формирование адсорбционных слоев солей гуминовых кислот согласуется с моделью адсорбции белков, учитывающей возможность существования макромолекул в *n* состояниях и их способность к агрегации в поверхностных слоях, при использовании соотношений модели в полуэмпирическом виде. Для этоксилированных производных гуминовых кислот показано увеличение модуля вязкоупругости поверхностных слоев по сравнению с немодифицированной формой. Аминопроизводные гуминовых кислот проявляют большую устойчивость в кислой среде за счет наличия аминогрупп.

DOI: 10.31857/S0023291220060063

ВВЕДЕНИЕ

Главными и наиболее реакционноспособными компонентами гуминовых веществ являются гуминовые кислоты (ГК). ГК представляют собой один из наиболее обширных классов природных соединений. Это ароматические полиоксиполикарбоновые кислоты, способные вступать в ионные и донорно-акцепторные взаимодействия, образовывать водородные связи, участвовать в окислительно-восстановительных и сорбционных процессах [1–3], что позволяет использовать их в качестве эффективных и дешевых ПАВ, антиоксидантов, ингибиторов коррозии металлов, редокс-полимеров, сорбентов, основы для получения новых лекарственных препаратов и т.д. [1, 4–9].

Спецификой молекул ГК является их стохастическое строение, которое обусловлено естественным отбором наиболее устойчивых к био-разложению структур. Поскольку гуминовые вещества являются биополимерами, их состав определяется набором сходных молекул, который отражает характерное поведение полимеров нерегулярного строения [10]. Поэтому для ГК понятие “молекула” трансформируется в понятие “моле-

кулярного ансамбля” [1, 3, 11]. Соли ГК являются природными полиэлектролитами, которые характеризуются невыраженной дифильностью структуры, то есть нерегулярным расположением гидрофильных и гидрофобных фрагментов в структуре макромолекул, подобно белковым макромолекулам.

Актуальной задачей современной химии является разработка методов направленной химической модификации природных соединений и исследование их физико-химических свойств с целью создания новых типов эффективных продуктов с заданными свойствами [12, 13]. В этой связи перспективной является разработка методов структурного модифицирования гуминовых веществ путем введения в состав их макромолекул новых функциональных фрагментов.

В настоящее время механохимические методы активации твердофазных реакций широко применяются в различных областях химии, химической технологии и материаловедения [14, 15]. Интерес к твердофазным механохимическим реакциям связан с возможностью их использования в технике, особенно при создании новых, так называемых “сухих” технологических процессов, ко-

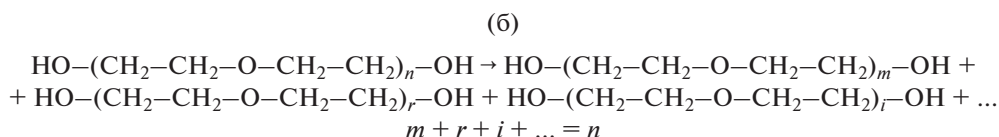
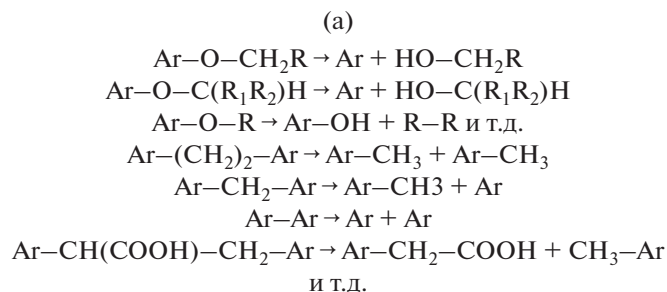


Рис. 1. Возможные пути протекания механохимических реакций с участием (а) гуминовых веществ [20–22] (Ar – арильные фрагменты, R_i – алифатические фрагменты) и (б) полиэтиленгликоля.

торые более экологически безопасны и экономически выгодны по сравнению с традиционными [16, 17]. В процессах механосинтеза под действием механических сил вещества изменяют свой состав и строение. В результате чисто физические процессы измельчения и трения становятся причиной химических реакций. Тонкое измельчение твердых материалов сопровождается интенсивной электризацией, эмиссией электронов, выделением тепла и другими эффектами [18, 19].

При интенсивном механическом воздействии на органические вещества углей, торфа и продуктов их переработки (гуминовые вещества) наблюдается изменение их химического состава. Возрастает атомное соотношение Н/С, уменьшается содержание кислорода в гетероциклах, эфирных мостиках, альдегидных и лактонных группах. Увеличивается число активных функциональных групп: спиртовых, фенольных, карбоксильных, хиноидных. Уменьшается доля углерода, приходящегося на СН₂-группы, и увеличивается доля СН₃-групп. Изменения химического состава природных органических материалов связано с разрушением связей С–С (алифатические мостики, связи между ароматическими кольцами, алифатические боковые цепи) [20–23]. Образование спиртовых групп при тонком диспергировании обусловлено деструкцией наиболее слабых связей С–О в кислородных мостиках [20, 23].

Механохимические процессы деструкции органических полимеров связаны, прежде всего, с радикальным механизмом реакций [22–25]. Возможные реакции механохимического преобразования связей полимерного угольного вещества и полиэтиленгликоля приведены на рис. 1 [20–22].

Поверхностную активность природных (нативных) гуминовых соединений можно увели-

чить путем введения в состав их макромолекул дополнительных функциональных групп. Введение в состав гуминовых кислот оксиэтиленовых групп (–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–) позволит получить новые ПАВ, совмещающие анионоактивные, за счет присутствующих в макромолекулах ГК групп COOH и OH, и неионогенные свойства – за счет оксиэтиленовых групп. Введение аминогрупп позволит получить новые ПАВ, совмещающие анионоактивные и катионоактивные свойства.

Целью работы было проведение реакций этоксилирования и аминирования ГК в вибрационном аппарате и исследование тензиометрических и реологических свойств адсорбционных слоев продуктов этих реакций на границе фаз водный раствор–газ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гуминовые кислоты выделяли из образцов бурого угля Александрийского месторождения однократной экстракцией при соотношении твердой и жидкой фаз 1 : 8 при температуре 100°C (ГК₁₀₀). Затем из “сырого” экстракта получали нерастворимые в воде ГК осаждением 5%-ным раствором HCl, который добавляли при постоянном перемешивании до достижения pH 1–2. Выпавший осадок ГК отделяли от надосадочной жидкости центрифугированием и промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции среды (pH 6–7). Промытые ГК сушили при 80°C до постоянной массы. Растворы гуматов натрия (ГН) для исследования получали растворением промытых и сухих ГК в 0.1 н. растворе NaOH.

Механохимическую твердофазную реакцию этоксилирования ГК проводили в присутствии полиэтиленгликоля (ПЭГ) с молекулярной массой 6000, а реакцию аминирования ГК – в при-

сутствии мочевины, гуанидина или гидроперита в вибрационном аппарате 75Т-ДрМ при частоте вибрации $\nu = 50$ Гц и амплитуде $A = 3.0\text{--}5.0$ мм. Величина виброускорения ($I = 4\pi^2 A \nu^2$) составляла 296–493 м/с²; сила F , действующая на слой материала со стороны рабочего тела массой $M_T = 1.13$ кг, составляла 334–557 Н ($F = M_T I$).

После обработки смеси компонентов в механореакторе продукты реакции многократно промывали водой. При этом отделяли избыток водорастворимых непрореагировавших компонентов – ПЭГ-6000, мочевины или гуанидина. Нерастворимые в воде производные ГК отделяли центрифугированием.

ИК-фурье-спектры образцов ГК записывали на спектрометре Bruker Tensor 37 в таблетках KBr (содержание ГК в таблетке составляло 0.5%).

Электронные спектры поглощения солей ГК регистрировали с помощью спектрофотометра Genesys 10S UV-Vis в растворах NaOH.

Количество активных кислых групп (–COOH и –ОН) определяли методом потенциометрического титрования. Значения pH растворов измеряли на прецизионном pH-метре (Metrohm 744 pH Meter, Швейцария). Растворы натриевых солей ГК (0.05%) титровали 0.1 н. раствором HCl. Точки эквивалентности определяли как максимумы на дифференциальных кривых $\Delta pH/\Delta V = f(V_{HCl})$, где V_{HCl} – объем добавленного раствора HCl.

Величины средней молекулярной массы ($\bar{M}$) фракций ГК измеряли вискозиметрически с использованием методики определения $\bar{M}$ для гуминовых соединений [26–28].

Динамическое и равновесное поверхностное натяжение (γ , мН/м) водных растворов Na-солей ГК при их фиксированной концентрации в широком диапазоне времени жизни межфазной поверхности ($t = 1\text{--}10^5$ с) измеряли методом вискометрии капли с помощью тензиометра RAT-2P (Sinterface Technologies, Германия). Ошибка при измерении γ не превышала ± 0.1 мН/м.

Дилатационные реологические характеристики поверхностных слоев на границе жидкость–газ изучали методом осциллирующей капли также с помощью тензиометра RAT-2P [29, 30]. В этом методе капля заданного объема формируется на конце капилляра. После достижения адсорбционного равновесия поверхность капли подвергается периодической синусоидальной деформации (осцилляции) малой амплитуды (относительные изменения площади поверхности A составляют $\Delta A/A = \pm 7\text{--}8\%$) с частотой f в диапазоне 0.005–0.5 Гц. Результаты экспериментов с гармоническими осцилляциями поверхности капли были проанализированы с использованием преобразования Фурье [29, 30]:

$$E(i2\pi f) = A_0 \frac{F[\Delta\gamma]}{F[\Delta A]},$$

где A_0 – начальная площадь поверхности капли, $\Delta\gamma$ – изменение поверхностного натяжения растора ПАВ при изменении площади поверхности капли при ее осцилляции.

Дилатационный модуль $|E|$ характеризует вязкоупругие свойства поверхностных слоев ПАВ и учитывает все релаксационные процессы, влияющие на поверхностное натяжение γ . При малой амплитуде ΔA гармонических осцилляций поверхности с угловой частотой $\Omega = 2\pi f$, $\Delta A = \Delta \bar{A} \exp(i\Omega t)$, имеет место следующее выражение для дилатационного модуля вязкоупругости [31, 32]:

$$|E| = \frac{\Delta\gamma}{\Delta A/A_0} = \frac{d\gamma}{d \ln A}.$$

Модуль $|E|$ является комплексной величиной и включает реальную и мнимую компоненты: $E(i\Omega) = E_r + iE_i$. Реальная часть E_r (упругость) отражает накопление энергии, а мнимая часть E_i – потери энергии в поверхностном слое вследствие релаксационных процессов. Выражения для модуля вязкоупругости $|E|$ и фазового угла φ (определяет запаздывание изменения поверхностного натяжения относительно изменения площади поверхности капли) имеют вид [31, 32]:

$$|E| = \sqrt{E_i^2 + E_r^2}, \quad \varphi = \arctg(E_i/E_r).$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как следует из рис. 2а, в ИК-спектре продукта механохимической реакции ГК с ПЭГ-6000 появляется полоса поглощения в области 1100 см^{–1}, которая соответствует валентным колебаниям ν_{C-O} эфирной группы (–CH₂–O–CH₂–). Эта интенсивная полоса поглощения наблюдается в ИК спектре ПЭГ-6000, но отсутствует в спектре исходного образца ГК (ГК_{исх}). По сравнению с образцом ГК_{исх} увеличивается интенсивность полосы поглощения в области 2950 см^{–1}, соответствующей колебаниям алифатических групп, что может указывать на увеличение доли алифатической составляющей в макромолекуле после присоединения этоксигрупп.

Макромолекулы гуминовых соединений содержат конденсированные ароматические фрагменты и алифатические цепи разной длины и степени разветвленности. Для анализа молекулярных свойств гуминовых веществ широко используется электронная спектроскопия поглощения. Соотношение между ароматической и алифатической частями в макромолекулах гуминовых соединений принято определять как отношение значений оптической плотности при 465 и 665 нм,

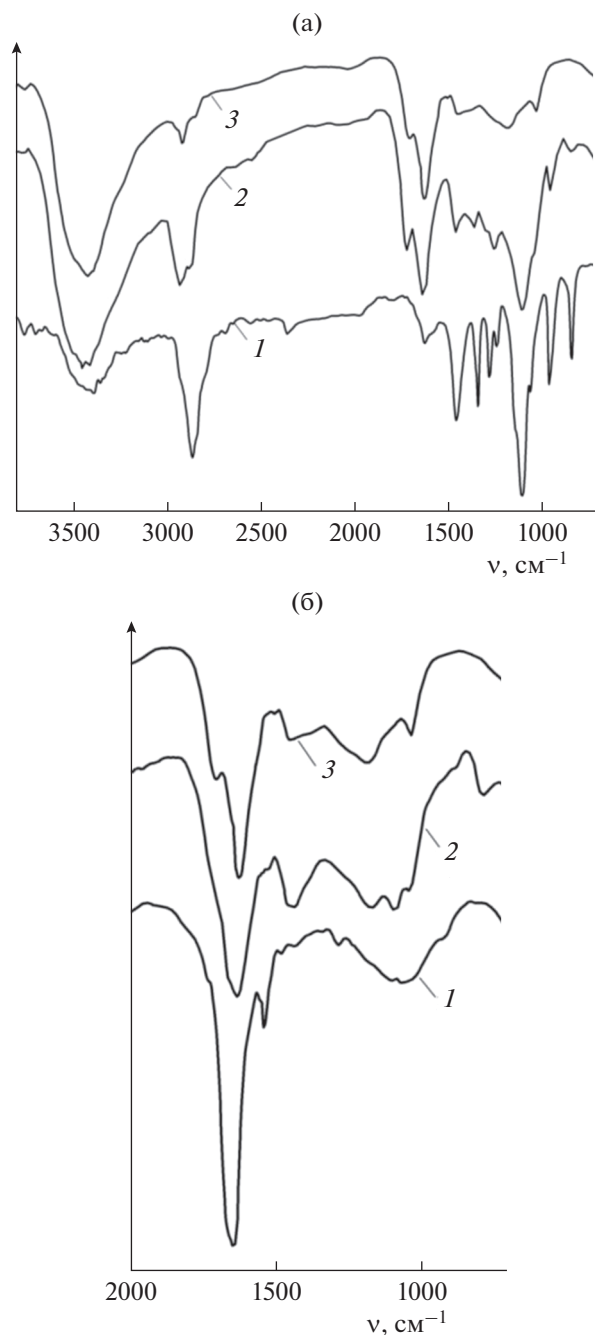


Рис. 2. ИК-спектры ГК и модифицирующих добавок: (а) 1 – ПЭГ-6000, 2 – ГК_{этокс}, 3 – ГК_{м/а}; (б) 1 – гуанидин, 2 – ГК_{амино}, 3 – ГК_{м/а}.

E_{465}/E_{665} [33–35]. Низкие значения этого отношения указывают на превалирование конденсированных ароматических фрагментов, а его высокие значения означают преобладание алифатических фрагментов в структуре макромолекул гуминовых веществ.

Как следует из данных, приведенных в табл. 1, для раствора соли этоксилированной гуминовой

кислоты (ГН_{этокс}) величина E_{465}/E_{665} выше, чем для растворов солей ГН_{исх} и ГН_{м/а}, где ГН_{м/а} – Na-соль механоактивированной исходной ГК. Это также указывает на увеличение доли алифатических фрагментов в структуре макромолекул. Кроме того, возрастает средняя молекулярная масса $\bar{M}$ этоксилированного образца ГН.

На основании приведенных данных можно полагать, что в результате механохимической реакции происходит включение в структуру макромолекулы ГК оксиэтиленовых групп ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$).

Присоединение оксиэтиленовых групп может происходить по фрагментам макромолекулы ГК, содержащим “кислый” водород: группам OH, COOH, NH₂ [36, 37]. По данным потенциометрического титрования растворов в этоксилированном образце ГН уменьшается количество групп COOH (табл. 1), что может указывать на участие этих групп в механосинтезе. С другой стороны, механохимические превращения полимеров связаны с разрывом макромолекулярных цепей, в результате чего реакции могут идти и по другим путям [14–17, 38]. При механическом воздействии на ПЭГ возможна деструкция его молекул [24, 39]. Разрыв слабых с механохимической точки зрения связей в ГК с одновременным разрывом связей в макромолекулах ПЭГ (рис. 1) может приводить к образованию сополимеров – этокси-гуминовых кислот.

В ИК-спектрах аминокпроизводных ГК наблюдаются изменения по сравнению с исходными реагентами (рис. 2б). Так, в спектре продукта взаимодействия ГК с гуанидином регистрируется широкая полоса поглощения в области 1600–1700 см⁻¹ в результате наложения полос поглощения C=O гуминового фрагмента и валентных колебаний C=N и деформационных колебаний NH₂ гуанидиновой части. Кроме того, в области 1000–1200 см⁻¹ наблюдается изменение по сравнению с исходной гуминовой кислотой, также свидетельствующее о механохимическом взаимодействии ГК с гуанидином.

Как следует из табл. 1, для растворов Na-солей аминокпроизводных ГК (ГН_{амино}) отношение E_{465}/E_{665} выше, а величина $\bar{M}$ ниже, чем для немодифицированных форм. Возможно, при механохимических реакциях с азотсодержащими органическими веществами деструкция связей в макромолекулах ГК более выражена, чем при механохимической активации ГК_{исх}, и может приводить к увеличению доли алифатических фрагментов, что особенно заметно в случае реакции с гидроксидом. Результаты потенциометрического титрования показали существенные различия между немодифицированными и аминированными образцами солей ГК. В солях

аминогуминовых кислот уменьшается количество активных гидроксильных групп и увеличивается количество карбоксильных групп (табл. 1).

Известно, что мочевины способна реагировать с соединениями, содержащими активные ОН-группы, спиртами и фенолами, с образованием уретанов и аммиака или заменой ОН-группы на группу NH_2 [40]. Уменьшение количества гидроксильных групп в макромолекулах ГК после механохимических реакций с мочевиной, гуанидином или гидроперитом указывает на возможность такого взаимодействия, а не только реакций, связанных с разрывом макромолекулярных цепей. Возрастание количества карбоксильных групп в продуктах аминирования ГК может быть обусловлено окислением фрагментов макромолекул при механохимическом воздействии. Наиболее сильно это выражено в реакции ГК с гидроперитом, содержащим активную перекись водорода, которая выделяется при распаде этого клатрата в результате механохимического процесса.

Включение этоксильных и аминогрупп в структуру макромолекул ГК может оказывать влияние на процесс формирования адсорбционных слоев таких ПАВ на межфазных границах.

В результате введения этоксигрупп в структуру макромолекул ГК снижается динамическое поверхностное натяжение водных растворов соответствующей Na-соли ($\text{ГН}_{\text{этокс}}$) по сравнению с растворами $\text{ГН}_{\text{исх}}$ и $\text{ГН}_{\text{м/а}}$ (рис. 3). В то же время, введение аминогрупп в состав ГК слабо влияет на динамику снижения поверхностного натяжения

Таблица 1. Характеристики образцов натриевых солей ГК

Образец ГН	[ОН], мг-экв/г	[COOH], мг-экв/г	E_{465}/E_{665}	$\bar{M}$
$\text{ГН}_{\text{исх}}$	3.2	3.2	5.05	14000
$\text{ГН}_{\text{м/а}}$	3.4	3.4	5.47	13000
$\text{ГН}_{\text{этокс}}$	3.2	2.4	6.94	15500
$\text{ГН}_{\text{амино}}$	1.6	4.8	6.04	12500
$\text{ГН}_{(\text{ГК} + \text{мочевина})}$	1.6	4.8	5.80	12500
$\text{ГН}_{(\text{ГК} + \text{гидроперит})}$	2.0	5.8	6.78	12000

водного раствора соответствующего гумата. Как следует из рис. 4, равновесное поверхностное натяжение на границе фаз жидкость–газ в случае растворов $\text{ГН}_{\text{этокс}}$ также ниже, чем для растворов $\text{ГН}_{\text{исх}}$ и $\text{ГН}_{\text{м/а}}$. В области низких концентраций для этоксилированной и аминосодержащей форм ГН наблюдается существенное снижение величины γ по сравнению с $\text{ГН}_{\text{исх}}$.

Для обработки экспериментальных зависимостей была использована модель адсорбции белков, как природных полиэлектролитов, с учетом возможности существования макромолекул в n состояниях и их способности к агрегации в адсорбционных слоях при полимолекулярной адсорбции.

Как известно [41], макромолекулам белков свойственна упорядоченная пространственная

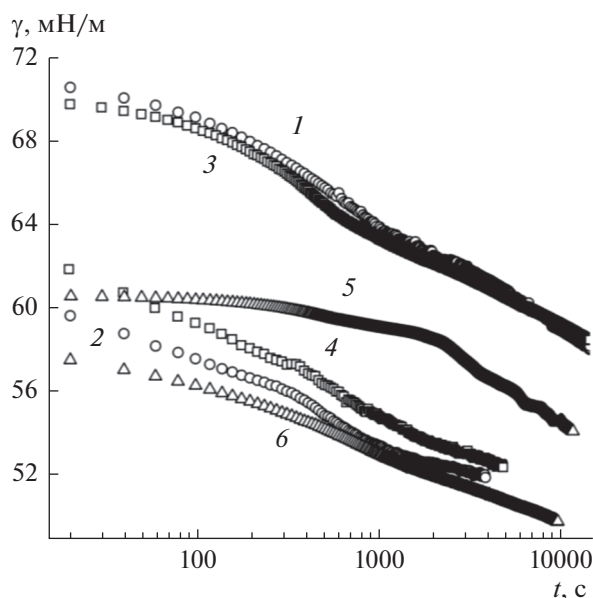


Рис. 3. Зависимости динамического поверхностного натяжения от времени для растворов Na-солей ГК. С, %: 0.1 (1, 3, 5) и 0.8 (2, 4, 6). 1, 2 — $\text{ГН}_{\text{исх}}$; 3, 4 — $\text{ГН}_{\text{амино}}$; 5, 6 — $\text{ГН}_{\text{этокс}}$.

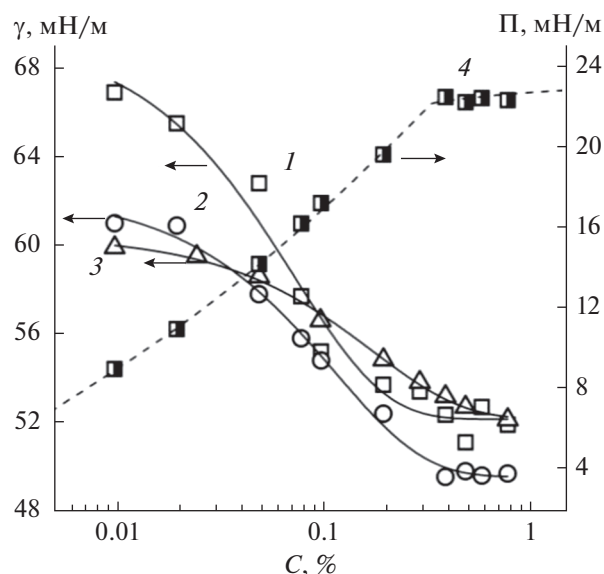


Рис. 4. Зависимости равновесного поверхностного натяжения (1–3) и поверхностного давления (4) от концентрации растворов $\text{ГН}_{\text{исх}}$ (1), $\text{ГН}_{\text{этокс}}$ (2, 4) и $\text{ГН}_{\text{амино}}$ (3). Пунктирная кривая — расчет для $\text{ГН}_{\text{этокс}}$ по теоретической модели (пояснения в тексте).

структура, в которой полипептидные цепи свернуты в компактные, жесткие и неоднородные образования, различающиеся для разных видов белков. С биологической точки зрения макромолекулы белков являются высокоорганизованной системой, которая обеспечивает выполнение специфических биологических функций в организме.

В отличие от белков, ГК, в силу специфики их строения, не способны к образованию высокоупорядоченных пространственных структур. Однако способность гуминовых макромолекул к сильным внутри- и межмолекулярным гидрофобным взаимодействиям и образованию большого числа водородных связей может приводить к формированию статистических клубков с различной плотностью упаковки.

В этой связи можно попытаться использовать соотношения теоретической модели, разработанной для описания поверхностных свойств растворов белков [42], в качестве полуэмпирических применительно к растворам гуминовых веществ.

В этой модели предполагается, что на границе фаз адсорбция может происходить с образованием нескольких слоев, причем первый слой оказывает доминирующее влияние на параметры образования второго и последующих слоев. Модель характеризуется следующими характеристиками: ω_0 — молярной площадью в расчете на один сегмент макромолекулы в первом адсорбционном слое (инкремент молярной площади), $\omega_{\min}$ — минимальной молярной площадью в первом адсорбционном слое, $\omega_{\max}$ — максимальной молярной площадью в этом слое. Взаимосвязь между этими величинами определяется соотношением:

$$\omega_0 = (\omega_{\max} - \omega_{\min}) / (n - 1) \quad (1)$$

$$\text{или } n = \frac{\omega_{\max} - \omega_{\min}}{\omega_0} + 1,$$

где n — общее число состояний макромолекул в первом адсорбционном слое, каждое из которых характеризуется своим собственным значением молярной площади.

В модели [42] предполагается также, что общая адсорбция макромолекул ПАВ в первом слое во всех n состояниях равна

$$\Gamma^{(1)} = \sum_{i=1}^n \Gamma_i^{(1)}. \quad (2)$$

Средняя молярная площадь (ω) связана со степенью заполнения поверхности (θ) в первом адсорбционном слое макромолекулами полиэлектролита во всех n состояниях соотношением

$$\theta = \omega \Gamma^{(1)} = \sum_{i=1}^n \omega_i \Gamma_i^{(1)}. \quad (3)$$

Величина полимолекулярной адсорбции полиэлектролита рассчитывается как

$$\Gamma(c) = \Gamma^{(1)}(c) \sum_{k=1}^L \left(\frac{b^{(X)} c}{1 + b^{(X)} c} \right)^{k-1}, \quad (4)$$

где $b^{(X)}$ — константа адсорбционного равновесия для каждого из L “внешних” адсорбционных слоев, c — концентрация ПАВ; величина $\Gamma^{(1)}(c)$ рассчитывается по формуле (2).

При полимолекулярной адсорбции возможна агрегация макромолекул полиэлектролитов в поверхностном слое (посткритическое состояние). Поверхностный слой, в котором нет агрегатов макромолекул ПАВ, определяется как докритическое состояние. Переход в посткритическое состояние происходит при определенной приповерхностной концентрации ПАВ, c^* , при которой поверхностное давление равно Π^* , а величина адсорбции — Γ^* . При этом предполагается, что уравнение состояния (зависимость поверхностного давления от приповерхностной концентрации), выраженное через степень заполнения поверхности θ , имеет одинаковую форму как для докритической, так и для посткритической области, а именно:

$$-\frac{\Pi \omega_0}{RT} = \ln(1 - \theta_p) + \theta_p(1 - \omega_0/\omega) + a_p \theta_p^2, \quad (5)$$

где θ_p — степень заполнения поверхности в агрегированном (посткритическом) состоянии, a_p — параметр, учитывающий взаимодействие между адсорбированными молекулами белка. В докритической области $\theta_p = \theta$.

В посткритической области агрегация макромолекул при полимолекулярной адсорбции приводит к изменению выражения для полной адсорбции (Γ):

$$\Gamma = \Gamma^* + \frac{1}{n_a} (\Gamma_p - \Gamma^*), \quad (6)$$

где n_a — число агрегации.

Степень заполнения поверхности в агрегированном слое рассчитывается как

$$\theta_p = \omega \Gamma_p. \quad (7)$$

Степень заполнения поверхности и величина адсорбции в первом слое ($\Gamma^{(1)}$) с учетом агрегации макромолекул полиэлектролита могут быть рассчитаны также следующим образом:

$$\theta_p = \theta^* + \frac{1}{n_a} (\theta - \theta^*), \quad \Gamma^{(1)} = \theta_p / \omega. \quad (8)$$

Величины θ_p и $\Gamma^{(1)}$ используются для расчета поверхностного давления и величины общей адсорбции в посткритической области по соотношениям (5) и (4).

Для описания адсорбционного поведения гуминовых соединений в рамках приведенной выше модели были использованы параметры $\omega_{\max}$ и $\omega_{\min}$, которые находили по результатам определения толщины δ адсорбционного слоя: $\delta \cong V/\omega_{\max(\min)}$, где V – молярный объем полиэлектролита. Согласно данным [43, 44], толщина адсорбционного слоя для различных образцов солей гуминовых веществ может изменяться в пределах 3–20 нм и достигать 50 нм. Если принять, что величина молярного объема примерно равна средней молекулярной массе гуминового вещества, $V \cong \bar{M}$ (при плотности гуминового вещества, близкой к единице), то величины $\omega_{\min}$ и $\omega_{\max}$ могут находиться в диапазоне от 0.5×10^6 до 2.0×10^5 м²/моль. При аппроксимации экспериментальных зависимостей $\gamma = f(C_{\text{ПАВ}})$ значения $\omega_{\min}$ и $\omega_{\max}$ выбирали близкими к величинам из этого диапазона. Параметры ω_0 , a_p , $b^{(X)}$, n_a находили фитированием экспериментальной зависимости $\gamma = f(C_{\text{ГК}})$. Величины n рассчитывали по формуле (1). При обсуждении результатов мы, однако, не учитывали значения a_p и $b^{(X)}$, которые достаточно сложно точно оценить, ограничившись значениями параметров ω_0 и n_a , найденными фитированием, и величинами n , оцененными приближенно.

Как было показано в работах [7, 45], для солей ГК наиболее вероятна бимолекулярная адсорбция. Используя возможности приведенной выше модели, мы рассчитали зависимости $\Pi = f(C)$ для Na-солей ГК. В качестве примера на рис. 4 приведены экспериментальная и рассчитанная (пунктирная кривая 4) зависимости для ГН_{этокси}. Видно их хорошее согласие.

Для солей ГК были получены концентрационные зависимости величин молярной площади, ω , и степени заполнения межфазной поверхности, θ_p . Теоретические кривые рассчитаны с помощью программ ProteinR и ProteinG [46]. С ростом концентрации растворов солей ГК уменьшаются значения ω и возрастает степень заполнения поверхностного слоя (рис. 5). Величина θ_p для всех образцов солей ГК закономерно возрастает и в исследуемом диапазоне концентрации практически достигает своего максимума. При этом для

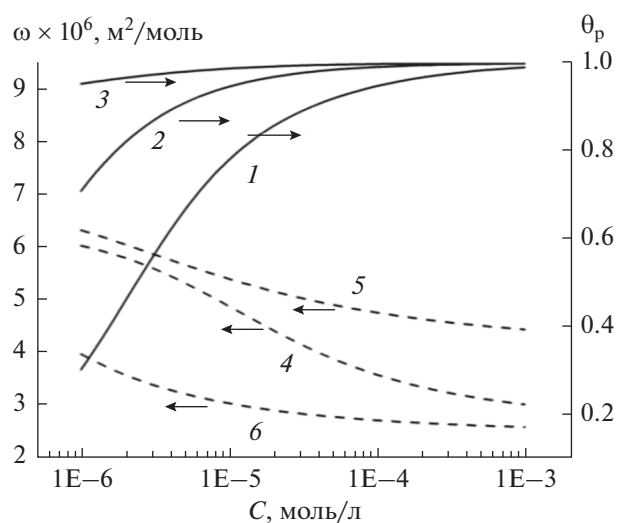


Рис. 5. Расчетные зависимости степени заполнения поверхностного слоя θ_p (1–3) и средней молярной площади ω (4–6) при бимолекулярной адсорбции Na-солей ГК от концентрации их растворов: 1, 4 – ГН_{исх}, 2, 5 – ГН_{этокси}, 3, 6 – ГН_{амино}.

образца ГН_{амино} значение θ_p уже при минимальной концентрации раствора равно 0.96 и заметно отличается от соответствующих значений для исходного и этоксилированного ГН, что может быть связано с меньшей средней молекулярной массой образца ГН_{амино} и большим количеством карбоксильных групп, определяющим заряд макромолекулы (табл. 1).

Рассчитанные значения параметров модели адсорбции полиэлектролитов для солей ГК приведены в табл. 2. Отношение $\omega_{\max}/\omega_{\min}$ для образца ГН_{этокси} близко к величинам такого отношения для глобулярных белков [47]. Возможное количество состояний n , которое может принимать макромолекула ГН_{этокси}, меньше, чем для других образцов, а способность к агрегации в поверхностном слое (значение n_a) максимальна в этом ряду ПАВ.

Дилатационные реологические характеристики межфазной поверхности позволяют получать новую важную информацию о процессах формирования и структуре адсорбционных слоев высокомолекулярных полиэлектролитов.

Таблица 2. Параметры модели полимолекулярной адсорбции полиэлектролитов для натриевых солей ГК

Образец ГН	$\omega_0 \times 10^5$, м ² /моль	$\omega_{\min} \times 10^6$, м ² /моль	$\omega_{\max} \times 10^6$, м ² /моль	$\omega_{\max}/\omega_{\min}$	n	n_a
ГН _{исх}	4.0	3.0	15.0	5.0	31	6
ГН _{м/а}	3.0	2.5	10.0	4.0	26	7
ГН _{этокси}	5.0	4.0	10.0	2.5	13	23
ГН _{амино}	7.7	2.5	14.0	5.6	16	10

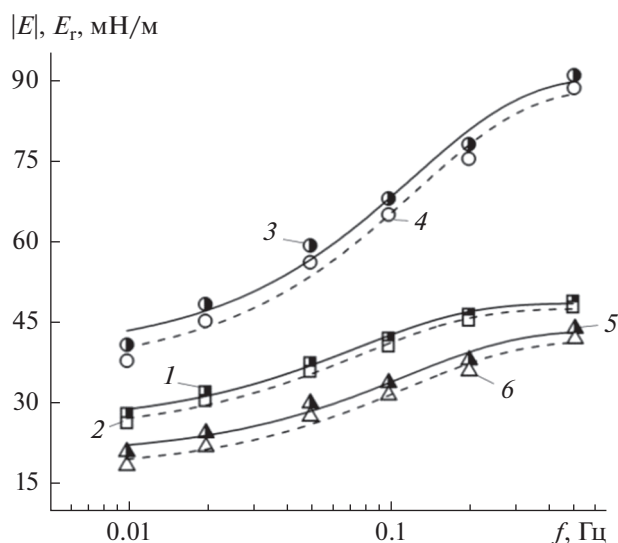


Рис. 6. Зависимости модуля вязкоупругости $|E|$ (1, 3, 5) и действительной части динамической поверхностной упругости E_r (2, 4, 6) для адсорбционных слоев ГН_{исх} (1, 2), ГН_{этокс} (3, 4) и ГН_{амино} (5, 6) от частоты осцилляции площади поверхности капли f . $C = 0.4\%$.

Согласно данным, приведенным на рис. 6, величины модулей вязкоупругости и упругости (реальная компонента величины $|E|$) возрастают при увеличении частоты осцилляции капли. Значения $|E|$ и E_r значительно выше для этоксилированного образца по сравнению с немодифицированной и аминированной формами ГН. При этом для ГН_{амино} величины $|E|$ и E_r слабо отличаются от соответствующих величин для ГН_{исх}. Следует отметить близкие значения $|E|$ и E_r как для ГН_{исх}, так и для его модифицированных производных. Модуль E_i (мнимая компонента $|E|$) незначительно возрастает, а величина фазового угла уменьшается с ростом частоты осцилляции капли для всех образцов ГН (рис. 7). Такое поведение (рис. 6 и 7) характерно для упругих поверхностных слоев ПАВ [47–51].

Как следует из рис. 8, зависимости $|E| = f(C)$ для образца ГН_{исх} и его модифицированных производных имеют выраженный максимум. Для образца ГН_{исх} максимальные значения модуля дилатационной вязкоупругости $|E|$ наблюдаются при концентрации раствора $C \approx 0.2–0.3\%$, для образца ГН_{этокс} — при $C \approx 0.4–0.5\%$, а для ГН_{амино} — при $C \approx 0.05\%$.

Низкие экспериментальные значения фазового угла и мнимой части динамической поверхностной упругости (E_i) при частоте осцилляции капли $f = 0.1$ Гц позволяют сравнивать значения модуля вязкоупругости $|E|$ с величинами пре-

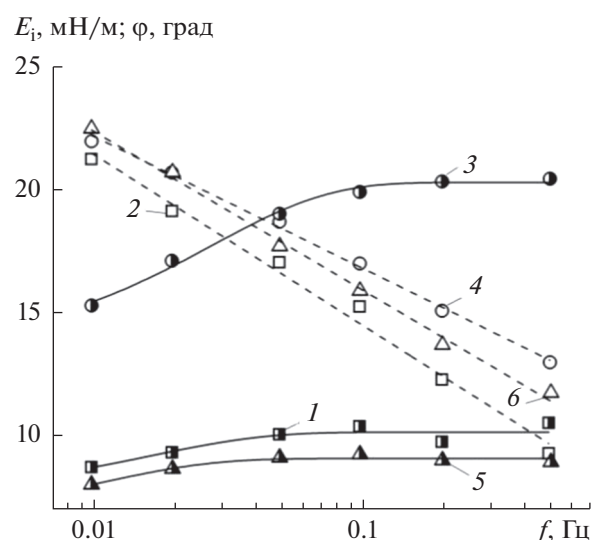


Рис. 7. Зависимости мнимой части динамической поверхностной упругости E_i (1, 3, 5) и фазового угла ϕ (2, 4, 6) для адсорбционных слоев ГН_{исх} (1, 2), ГН_{этокс} (3, 4) и ГН_{амино} (5, 6) от частоты осцилляции площади поверхности капли f . $C = 0.4\%$.

дельного (высокочастотного) модуля упругости $E_0 = -d\gamma/d \ln \Gamma_\Sigma$ при этой частоте [47, 48]. Экспериментальные зависимости модуля поверхностной вязкоупругости растворов ГН_{этокс} и глобулярных белков от поверхностного давления при бимолекулярной адсорбции представлены на рис. 9. Там же приведены рассчитанные зависимости предельного (высокочастотного) модуля упругости E_0 для этих веществ. В работах [49, 51] показано, что величина $|E|$ для глобулярных белков монотонно увеличивается с ростом поверхностного давления до некоторого предельного значения. В области высоких значений поверхностного давления, выше 12–15 мН/м, модуль дилатационной вязкоупругости адсорбционных слоев глобулярных белков не является чисто упругим и зависит от механизмов релаксации.

Для раствора ГН_{этокс} величина $|E|$ монотонно возрастает с ростом поверхностного давления. Зависимость $|E| = f(\Pi)$ в области $\Pi \leq 22$ мН/м практически совпадает с расчетной зависимостью $E_0 = -d\gamma/d \ln \Gamma_\Sigma$. Отсюда следует, что при увеличении поверхностного давления вплоть до 22 мН/м, модуль вязкоупругости адсорбционного слоя ГН_{этокс} является упругим.

Для растворов ГН_{исх} и ГН_{амино} модель бимолекулярной адсорбции отражает экстремальный ход зависимости модуля поверхностной вязкоупругости от поверхностного давления (рис. 10). Такой характер этой зависимости является следствием уменьшения молярной площади поли-

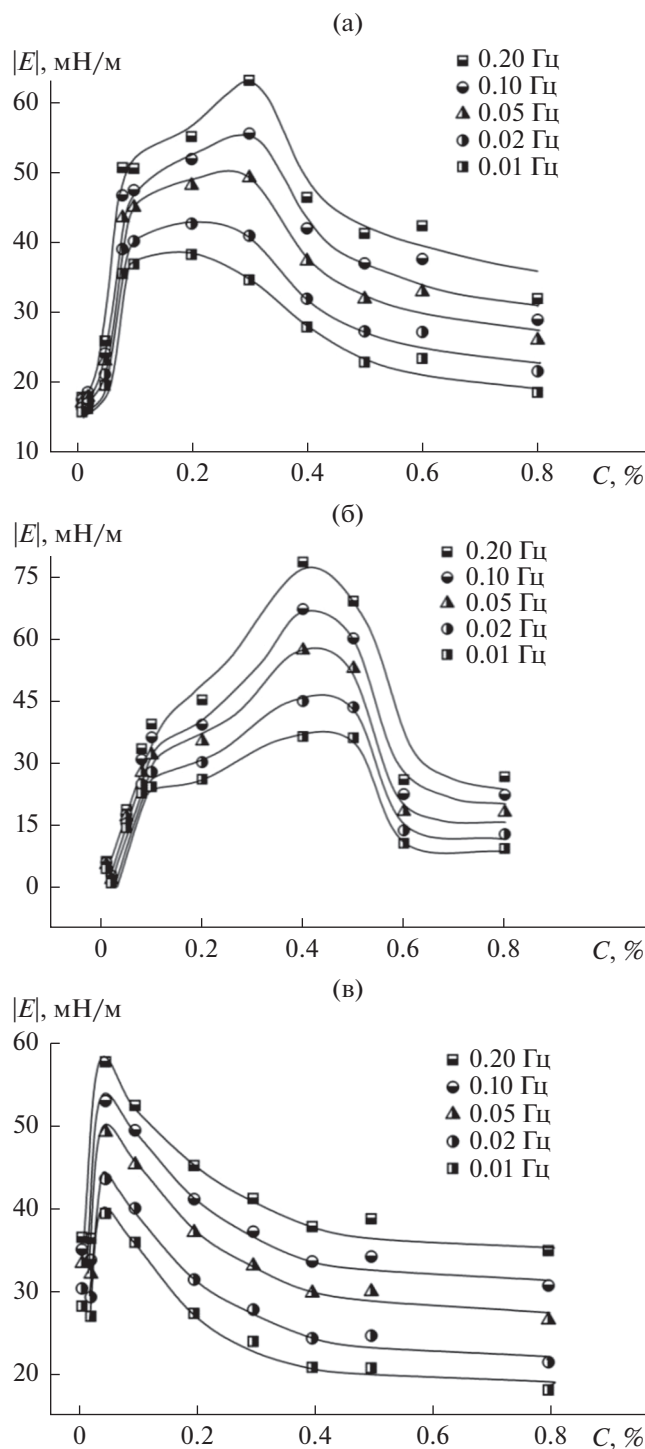


Рис. 8. Зависимости модуля поверхностной вязкоупругости от концентрации Na-солей ГК при разных частотах осцилляции капли: (а) ГН_{исх}, (б) ГН_{этокс}, (в) ГН_{амино}.

электролита в поверхностном слое с ростом адсорбции. Подобное поведение свойственно белкам с гибкими цепями [48, 50, 58], макромолекулы которых способны изменять молярную площадь

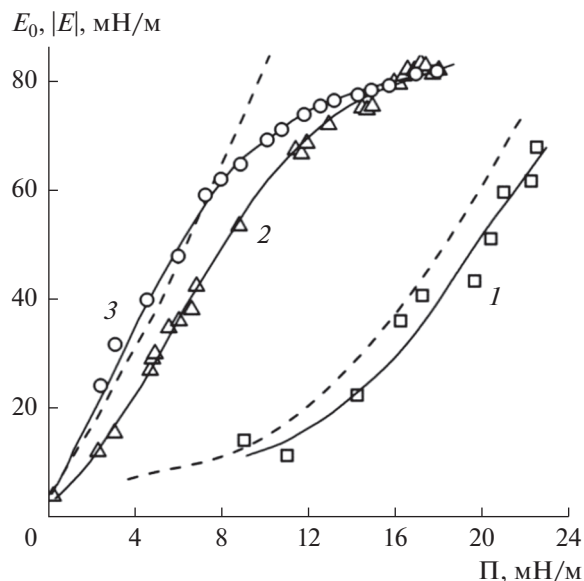


Рис. 9. Зависимости модуля вязкоупругости ($f = 0.1$ Гц) от поверхностного давления для растворов ГН_{этокс} (1), а также β -лактоглобулина (2) и овальбумина (3) по данным [49, 51]. Пунктирные линии – расчет предельной (высокочастотной) упругости E_0 .

на границе фаз в большей степени по сравнению с макромолекулами глобулярных белков. Значение отношения $\omega_{\max}/\omega_{\min}$ для образцов исходного и аминированного ГН выше, чем для этоксилированного ГН (табл. 2), и занимают промежуточное положение относительно значений этого отношения для глобулярного β -лактоглобулина ($\omega_{\max}/\omega_{\min} = 2$) и гибкоцепного β -казеина ($\omega_{\max}/\omega_{\min} = 10$) [47].

Механизм, определяющий различия в реологическом поведении глобулярных и гибкоцепных белков, обсуждался в работах [47, 48].

Заметные отличия в реологическом поведении макромолекул ГН_{этокс} по сравнению с макромолекулами других образцов ГН могут быть связаны с изменением конформационных характеристик ГН_{этокс} и усилением его способности к агрегации в поверхностном слое (табл. 2), которые обусловлены сополимеризацией с ПЭГ.

В табл. 3 представлены максимальные значения модуля вязкоупругости, полученные экспериментально для солей ГК в нашей работе, и, для сравнения, величины $|E|_{\max}$ для некоторых известных этоксилированных ПАВ и белков, взятые из литературных источников [48–58]. Параметр $|E|_{\max}$ для ГН_{этокс} превышает значения этой величины для приведенных в табл. 3 этоксилированных ПАВ и глобулярных белков.

Известно, что соли ГК могут существовать в щелочных водных растворах (с pH 10–13) в виде развернутых цепей и в виде плотных статистиче-

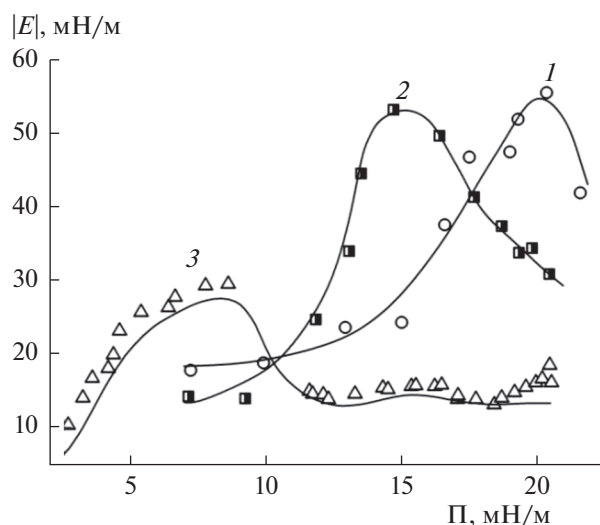


Рис. 10. Зависимость модуля вязкоупругости ($f = 0.1$ Гц) от поверхностного давления для $\text{ГН}_{\text{исх}}$ (1), $\text{ГН}_{\text{амино}}$ (2) и для β -казеина (3) по данным [48, 50, 58].

ских клубков — в кислых растворах, при pH 1–2 [59, 60]. ГК в протонированной форме нерастворимы в воде [59, 61]. Конформационные превращения растворов солей ГК при снижении pH раствора вызывают агрегацию их макромолекул вплоть до полного выпадения в осадок при критических значениях pH. Изменения конформации и агрегация макромолекул ГК в водных растворах связаны со степенью диссоциации их функциональных групп ($-\text{COOH}$ и $-\text{OH}$) [59–63].

Таблица 3. Экспериментальные значения максимального модуля вязкоупругости для адсорбционных слоев различных ПАВ на границе фаз раствор–газ

ПАВ	$ E _{\text{max}}$, мН/м
$\text{ГН}_{\text{исх}}$	63
$\text{ГН}_{\text{этокси}}$	90
$\text{ГН}_{\text{амино}}$	65
Полиэтиленгликоль (ПЭГ-6000)	9
$\text{C}_{14}\text{H}_{29}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_8$	60 [52, 53]
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_8$	40 [52, 53]
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_8$	20 [52, 53]
Тритон X-100	12 [54, 55]
Тритон X-45 (этоксилаты октилфенола)	13 [54, 55]
Твин 20 (полисорбат)	26 [56]
Альбумин	70 [57]
β -Казеин	30 [48, 50, 58]
β -Лактоглобулин	80 [49, 51]
Овальбумин	80 [49, 51]

Как следует из рис. 11, снижение pH среды приводит к возрастанию модуля поверхностной вязкоупругости растворов солей ГК. В области $\text{pH} \leq 3$ значения $|E|$ уменьшаются. При переходе от щелочной к нейтральной и слабокислой среде зависимость $|E| = f(\text{pH})$ для $\text{ГН}_{\text{амино}}$ значительно отличается от таковой для образца $\text{ГН}_{\text{исх}}$. Более высокие значения $|E|$ для поверхностных слоев растворов $\text{ГН}_{\text{амино}}$ могут быть связаны с большим количеством карбоксильных групп в структуре его макромолекул (табл. 1). Снижение pH среды способствует уменьшению заряда поверхностного слоя за счет протонирования карбоксильных и гидроксильных групп. Уменьшение заряда поверхностного слоя приводит к уменьшению электростатической составляющей адсорбционного барьера и позволяет выйти на поверхность дополнительному количеству ПАВ, что и приводит к заметному росту модуля поверхностной вязкоупругости. При $\text{pH} < 3$ величина $|E|$ резко снижается, причем в значительно большей степени для немодифицированного образца ГН. Частичное осаждение ГК приводит к уменьшению их концентрации в поверхностном слое и снижению величины модуля дилатационной вязкоупругости. Как следует из рис. 11, $\text{ГН}_{\text{амино}}$ проявляет большую устойчивость при критических значениях pH, величина $|E|$ остается высокой даже при pH 2.0 (примерно такой же, как при pH 10.0). Такой характер зависимости $|E| = f(\text{pH})$, вероятно, связан с введением аминогрупп в структуру макромолекул ГК, поскольку заряд NH_3^+ -групп в кислой области pH способен увеличивать их растворимость при наличии протонированных карбоксильных и гидроксильных группах.

Различия в поведении солей ГК на границе фаз водный раствор–воздух обусловлены различиями в структуре макромолекул исходного и модифицированных образцов. Особенности поведения модифицированных образцов ГК обусловлены протеканием механохимических реакций, приводящих к появлению в структуре макромолекул новых функциональных групп. Их отличия от немодифицированного образца определяются перестройкой макромолекул ГК, связанной с преобразованием конденсированного ядра и линейных фрагментов, изменением гидрофильно-гидрофобного баланса, конформационной динамикой полимерных цепей в поверхностном слое и/или в объеме раствора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Механохимическим методом в вибрационном аппарате синтезированы новые ПАВ — этоксилированные и аминированные производные гуминовых кислот. Введение функциональных групп в

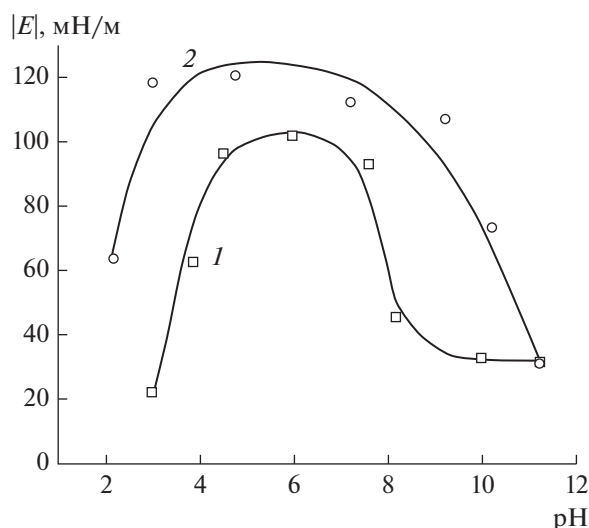


Рис. 11. Зависимость модуля поверхностной вязкоупругости от pH для растворов Na-солей ГК: ГН_{исх} (1), ГН_{амино} (2). $C = 0.8\%$, $f = 0.1$ Гц.

структуру макромолекул ГК подтверждено методами спектроскопии, вискозиметрии и потенциометрического титрования.

Методом формы вискающей капли исследовано влияние строения производных ГК на динамическое и равновесное поверхностное натяжение водных растворов их натриевых солей. Характер изотерм равновесного поверхностного натяжения растворов изученных соединений соответствует модели реального двумерного раствора, разработанной для белков, с учетом возможности существования макромолекул в n состояниях и способности к агрегации в поверхностных слоях при полимолекулярной адсорбции. В рамках этой модели соли этоксилированных производных ГК обладают высокой способностью к агрегации в поверхностном слое и малой конформационной изменчивостью, подобно глобулярным белкам. Соли аминокислотных ГК, согласно модели, проявляют свойства гибкоцепных белков.

Методом формы осциллирующей капли исследованы дилатационные реологические характеристики поверхностных слоев растворов солей модифицированных ГК. Экспериментальная зависимость модуля дилатационной вязкоупругости от поверхностного давления для раствора этоксигумата натрия удовлетворительно согласуется с зависимостью предельного (высокочастотного) модуля упругости $E_0 = f(\Pi)$, рассчитанной по той же модели, что и равновесное поверхностное натяжение. При значениях поверхностного давления до 22 мН/м модуль вязкоупругости адсорбционных слоев этоксилированного гумата натрия остается упругим. Образец ГН_{этокс} характеризуется высоким значением модуля дилатаци-

онной вязкоупругости ($|E|_{\max} = 90$ мН/м), превышающим величины $|E|_{\max}$, характерные для некоторых этоксилированных ПАВ и глобулярных белков. Для исходного образца ГН и его аминированной формы модель бимолекулярной адсорбции отражает экстремальный ход зависимости модуля дилатационной вязкоупругости от поверхностного давления, что характерно для гибкоцепных белков.

Соли аминокислотных кислот более устойчивы в кислой области pH по сравнению с исходным образцом ГН, что проявляется в более высоких значениях модуля поверхностной вязкоупругости и может быть связано с протонированием аминокислотных групп в структуре макромолекул.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Попов А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование / Под ред. Ермакова Е.И. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2004.
2. Орлов Д.С. // Соросовский образоват. журн. 1997. № 2. С. 56.
3. Piccolo A. // Soil Sci. 2001. V. 166. P. 810.
4. Мальцева Е.В., Шеховцова Н.С., Шилева Л.П., Юдина Н.В. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. С. 1174.
5. Уразова Т.С., Бычков А.Л., Ломовский О.И. // Журн. прикл. химии. 2014. Т. 87. С. 664.
6. Skripkina T.S., Bychkov A.L., Tikhova V.D., Smolyakov B.S., Lomovsky O.I. // Environ. Technol. Innov. 2018. V. 11. P. 74.
7. Хилько С.Л., Ковтун А.И., Файнерман В.Б. // Коллоид. журн. 2010. Т. 72. С. 851.
8. Хилько С.Л., Ковтун А.И., Файнерман В.Б. // Коллоид. журн. 2011. Т. 73. С. 97.
9. Беркович А.М. Применение гуминовых и гуминоподобных препаратов в ветеринарии и медицине // URL: <http://www.humipharm.ru/research/prim.pdf>. 2007. 29 с.
10. Cook R.L., Langford C.H. Understanding Humic Substances. Advanced Methods, Properties and Applications. Cambridge: Royal Soc. Chem., 1999.
11. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: Дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 2000.
12. Овчинников Ю.А. Биоорганическая химия. М.: Просвещение, 1987.
13. Смирнова И.Г., Трифонова Ж.П., Катруха Г.С. // Вестник МГУ. Сер. 2. Химия. 2006. Т. 47. С. 149.
14. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий / Отв. ред. Авакумов Е.Г. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009.
15. Baláz P. // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 7571.

16. Болдырев В.В. // Успехи химии. 2006. Т. 75. С. 203.
17. James S.L., Friscic T. // Chem. Commun. 2013. V. 49. P. 5349.
18. Хрусталеv Ю.А., Хренкова Т.М., Лебедев В.В. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 257. С. 418.
19. Хрусталеv Ю.А., Хренкова Т.М., Лебедев В.В., Топоров Ю.П. // Химия тверд. топлива. 1983. № 4. С. 64.
20. Хренкова Т.М. Механохимическая активация углей. М.: Недра, 1993.
21. Хренкова Т.М., Курда В.С. // Химия тверд. топлива. 1994. № 6. С. 36.
22. Иванов А.А., Юдина Н.В., Ломовский О.И. // Известия Томского политехнического университета. 2006. Т. 309. № 5. С. 73.
23. Лебедев В.В., Никанорова Л.П. // Химия тверд. топлива. 1985. № 2. С. 35.
24. Радциг В.А. // Хим. физика. 2004. Т. 23. № 10. С. 70.
25. Бутягин П.Ю. // Успехи химии. 1971. Т. 40. С. 1935.
26. Сивакова Л.Г., Лесникова Н.П., Ким Н.М., Ротова Г.М. // Химия тверд. топлива. 2011. № 1. С. 3.
27. Kawahigashi M., Sumida H., Yamamoto K. // J. Colloid Interface Sci. 2005. V. 284. P. 463.
28. Visser S.A. // Plant Soil. 1985. V. 87. P. 209.
29. Loglio G., Pandolfini P., Miller R., Makievski A.V., Ravera F., Liggieri L. // Studies in Interface Science / Ed. by Möbius D., Miller R. Amsterdam: Elsevier, 2001. V. 11. P. 439.
30. Zholob S.A., Makievski A.V., Miller R., Fainerman V.B. // Adv. Colloid Interface Sci. 2007. V. 134–135. P. 322.
31. Ravera F., Liggieri L., Loglio G. // Progress in Colloid and Interface Science / Ed. by Miller R., Liggieri L. Leiden: Brill, 2009. V. 1. P. 137.
32. Zholob S.A., Kovalchuk V.I., Makievski A.V., Kragel J., Fainerman V.B., Miller R. // Progress in Colloid and Interface Science / Ed. by Miller R., Liggieri L. Leiden: Brill, 2009. V. 1. P. 77.
33. Naidja A., Huang P.M., Anderson D.W., Kessel C.V. // Appl. Spectrosc. 2002. V. 56. P. 318.
34. Chen J., Gu B., LeBoeuf E.J., Pan H., Dai S. // Chemosphere. 2002. V. 48. P. 59.
35. Silva R.R., Lucena G.N., Machado A.F., Freitas G.A., Matos A.T., Abrahao W.A.P. // Comun. Sci. 2018. V. 9. P. 264.
36. Umbach W., Stein W. // J. Am. Oil Chem. Soc. 1971. V. 48. P. 394.
37. Sallaya P., Farkas L., Szlovák Z., Fogassy G. // J. Surfactants Deterg. 2002. V. 5. P. 353.
38. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1978.
39. Oprea C., Vasiliu-Oprea C., Dan F. Macromolecular Mechanochemistry: Polymer Mechanochemistry. Cambridge: Cambridge Int. Sci. Publ., 2003.
40. Резников В.А. Химия азотсодержащих органических соединений. Новосибирск: НГУ, 2006.
41. Ленинджер А. Основы биохимии. М.: Мир, 1985.
42. Fainerman V.B., Aksenenko E.V., Makievski A.V., Trukhin D.V., Yeganehzad S., Gochev G., Miller R. // Food Hydrocoll. 2020. V. 106. P. 1.
43. Pranzas P.K., Willumeit R., Gehrke R., Thieme J., Knöchel A. // Anal. Bioanal. Chem. 2003. V. 376. P. 618.
44. Shang C., Rice J.A. // J. Colloid Interface Sci. 2007. V. 305. P. 57.
45. Хилько С.Л., Розатко М.И., Макарова Р.А., Семенова Р.Г. // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. С. 119.
46. Программы и примеры расчетов: <http://www.sinterface.com>. Разработчик программ Аксененко Е.В. (Eugene_Aksenenko@ukr.net).
47. Lucassen-Reynders E.H., Fainerman V.B., Miller R. // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. P. 9173.
48. Файнерман В.Б., Миллер Р. // Коллоид. журн. 2005. Т. 67. С. 437.
49. Benjamins J., Lyklema J., Lucassen-Reynders E.H. // Langmuir. 2006. V. 22. P. 6181.
50. Noskov B.A., Latnikova A.V., Lin S.-Y., Loglio G., Miller R. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 16895.
51. Maldonado-Valderrama J., Miller R., Fainerman V.B., Wilde P.J., Morris V.J. // Langmuir. 2010. V. 26. P. 15901.
52. Fainerman V.B., Aksenenko E.V., Krägel J., Miller R. // Langmuir. 2013. V. 29. P. 6964.
53. Aksenenko E.V., Kairaliyeva T., Makievski A.V., Fainerman V.B., Miller R. // Colloids Surf. A. 2018. V. 547. P. 95.
54. Fainerman V.B., Lylyk S.V., Aksenenko E.V., Makievski A.V., Petkov J.T., Yorke J., Miller R. // Colloids Surf. A. 2009. V. 334. P. 1.
55. Fainerman V.B., Mys A.V., Aksenenko E.V., Makievski A.V., Petkov J.T., Yorke J., Miller R. // Colloids Surf. A. 2009. V. 334. P. 22.
56. Girardet J.M., Humbert G., Creusot N., Chardot V., Campagna S., Courthaudon J.L., Gaillard J.L. // J. Colloid Interface Sci. 2001. V. 243. P. 515.
57. Pezennec S., Gauthier F., Alonso C., Graner F., Croguennec T., Brule G., Renault A. // Food Hydrocoll. 2000. V. 14. P. 463.
58. Fainerman V.B., Kovalchuk V.I., Aksenenko E.V., Zinkovych I.I., Makievski A.V., Nikolenko M.V., Miller R. // Langmuir. 2018. V. 34. P. 6678.
59. Yates L.M., Wandruszka R. // Soil Sci. Soc. Am. J. 1999. V. 63. P. 1645.
60. Leyton P., Lizama-Vergara P.A., Campos-Vallette M.M., Becker M.I., Clavijo E., Córdova-Reyes I., Vera M., Jeréz C.A. // J. Chil. Chem. Soc. 2005. V. 50. P. 725.
61. Terashima M., Fukushima M., Tanaka S. // Colloids Surf. A. 2004. V. 247. P. 77.
62. Prado A.G.S., Pertusatti J., Nunes A.R. // J. Braz. Chem. Soc. 2011. V. 22. P. 1478.
63. Smejkalova D., Piccolo A. // Environ. Sci. Technol. 2008. V. 42. P. 699.