

УДК 544.463+532.612+631.4

## МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ЭТОКСИАМИНОГУМИНОВЫХ КИСЛОТ И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ СВОЙСТВА ИХ РАСТВОРОВ НА ГРАНИЦЕ С ВОЗДУХОМ

© 2023 г. С. Л. Хилько<sup>1</sup> \*, В. С. Шелест<sup>1</sup>, М. И. Рогатко<sup>1</sup>, Р. А. Макарова<sup>1</sup>, Р. Г. Семенова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко,  
ул. Р. Люксембург, 70, Донецк-114, ДНР, 283114 Россия

\*e-mail: sv-hilko59@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.09.2023 г.

После доработки 13.10.2023 г.

Принята к публикации 14.10.2023 г.

Механохимическим методом в вибрационном аппарате синтезированы этоксиаминопроизводные гуминовых кислот при одновременном взаимодействии гуминовых кислот с полиэтиленгликолем (ПЭГ-6000 или ПЭГ-1500) и одним из аминирующих реагентов (мочевина, гидроперит, циангуанидин). Продукты реакции охарактеризованы методами ИК спектроскопии, кислотно-основного потенциометрического титрования и вискозиметрии. Тензиометрические и реологические характеристики поверхностных слоев растворов солей синтезированных производных гуминовых кислот были исследованы методами формы висящей капли и осциллирующей висящей капли. Установлено, что растворы солей этоксиаминогуминовых кислот обладают выраженной поверхностной активностью на границе с воздухом. Экспериментальные зависимости изменения модуля вязкоупругости от поверхностного давления и от концентрации растворов солей этоксиаминогуминовых кислот находятся в удовлетворительном согласии с данными расчета этих функций по теоретической модели бимолекулярной адсорбции. Присутствие аминогрупп в структуре этоксиаминогуминовых кислот определяет их высокую растворимость в кислой области рН. Одновременное введение этоксильных и аминогрупп в структуру макромолекул гуминовых кислот позволяет получить новый вид ПАВ, который одновременно может совмещать в себе три функции – анионного, катионного и неионогенного ПАВ.

**Ключевые слова:** гуминовые кислоты, этоксиаминогуминовые кислоты, полиэтиленгликоль, мочевина, гидроперит, циангуанидин, ИК спектроскопия, кислотно-основное титрование, потенциометрия, вискозиметрия, механохимия, тензиометрия, дилатационная реология

DOI: 10.31857/S0023291223600840, EDN: IEFNTG

### ВВЕДЕНИЕ

Гуминовые кислоты (ГК) – это природные полимеры с высокой функциональностью, которые повсеместно присутствуют в природе (почвы, торф, бурый уголь, сапропель). Они относятся к классу ароматических полиоксиполикарбоновых кислот, являются типичными амфифильными природными органическими полиэлектролитами и способны в щелочных растворах к диссоциации карбоксильных и гидроксильных групп. Гуминовые кислоты могут вступать в межмолекулярные и внутримолекулярные взаимодействия, участвовать в окислительно-восстановительных и сорбционных процессах [1–3]. К числу достоинств гуминовых кислот можно отнести доступность сырья, низкую стоимость, экологическую чистоту, возможность регенерации, биосовместимость и др. Гуминовые кислоты являются наиболее активной составляющей твердых природных углеродсодержащих материалов. Они проявляют поверх-

ностно-активные свойства на различных границах раздела фаз [2, 4, 5], способны участвовать в реакциях ионного обмена, комплексообразования, обладают буферными свойствами [6–10]. Уникальность гуминовых соединений выражается также в наличии выраженных биологически активных свойств. Известно, что ГК уже широко используются как биостимуляторы растений в сельском хозяйстве [11–13], могут применяться как антиоксиданты [2, 14], как основа для получения новых лекарственных препаратов [15]. Кроме того, ГК проявляют свойства ингибиторов коррозии металлов, редокс-полимеров [16, 17] и др.

Имеющиеся разнообразные полезные свойства природных (нативных) гуминовых кислот могут быть усилены путем введения в структуру их макромолекул дополнительного количества функциональных групп, карбоксильных, гидроксильных, хиноидных, а также других, которые не входят в состав ГК. При таком структурном модифицирова-

нии гуминовых кислот возможно появление новых качественных характеристик, не свойственных нативным макромолекулам.

В литературе описаны различные способы модификации гуминовых кислот, которые позволяют получать продукты с заданными свойствами для технических, биологических и медицинских направлений. Наиболее часто для модификации ГК используют методы окисления различными реагентами (перекись водорода, перманганат калия, озон) для увеличения количества кислородсодержащих функциональных групп [18–24]. Для окисления гуминовых кислот также используют азотную кислоту. В этом случае, наряду с окислительным действием азотной кислоты, реализуется нитрование гуминовых кислот [25, 26].

Для введения в структуру ГК функциональных групп, которые не характерны для нативных макромолекул или входят в их состав в ничтожных количествах, используют методы аминирования [27, 28], нитрования [25, 26], сульфирования и сульфохлорирования [29, 30], алкоксисилилирования [31], карбоксиметилирования [32] ацилирования [33, 34], этоксилирования [27, 35] и др.

В последнее время чрезвычайно возрос интерес к исследованиям механохимических реакций. Это связано с тем, что механохимические методы проведения твердофазных реакций могут быть использованы в различных направлениях химии, химической технологии и материаловедения [36–40]. Перспективность использования механически активируемых химических реакций связана с преимуществами в экономической эффективности, а также экологической чистотой путей синтеза по сравнению с традиционными химическими методами [41–44].

Гуминовые кислоты являются уникальным материалом для проведения разнообразных механохимических реакций. В результате механохимической обработки происходит структурная перестройка макромолекул гуминовых кислот, обусловленная разрывом химических связей и изменением количества функциональных групп в структуре их макромолекул.

В работах [45, 46] приведены возможные пути механохимических превращений макромолекул гуминовых кислот, связанные с разрывом химических связей. Наиболее “уязвимы” с механохимической точки зрения такие связи:



При этом увеличивается число активных функциональных групп в структуре макромолекул гуминовых кислот: спиртовых, фенольных, карбоксильных, хиноидных и др. Уменьшается доля углерода, приходящегося на  $\text{CH}_2$ -группы, и увеличивается доля  $\text{CH}_3$ -групп.

Поверхностную активность природных гуминовых кислот можно увеличить путем введения в состав их макромолекул дополнительных функциональных групп. В работах [27, 35] показано, что в результате твердофазной механохимической реакции возможно введение в состав гуминовых кислот оксиэтиленовых групп  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ , что позволяет получать поверхностно-активные вещества (ПАВ), обладающие анионоактивными, за счет присутствия в макромолекулах ГК групп  $-\text{COOH}$  и  $-\text{OH}$ , и неионогенными свойствами – за счет оксиэтиленовых групп. При введении аминогрупп в структуру ГК возможно получение ПАВ, совмещающих анионоактивные и катионоактивные свойства. Возможность одновременного введения в структуру макромолекул ГК этокси- и аминогрупп при механохимической обработке реакционных смесей гуминовых кислот с химическими реагентами (ПЭГ-6000, гуанидин) впервые была показана в работах [47, 48]. Однако детальные исследования влияния различных аминирующих реагентов и полиэтиленгликолей на поверхностно-активные свойства солей этоксиаминогуминовых кислот проведено не было.

Целью данной работы было проведение совместной реакции этоксилирования и аминирования гуминовых кислот с полиэтиленгликолем с разной молекулярной массой (ПЭГ-6000 или ПЭГ-1500) и различными аминирующими реагентами (мочевина, гидроперит, циангуанидин) механохимическим методом, исследование продуктов реакции методами ИК спектроскопии, кислотно-основного потенциометрического титрования, вискозиметрии, динамической тензиометрии, дилатационной реологии и влияние pH среды на поверхностную активность растворов таких ПАВ на границе с воздухом.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы следующие реагенты: полиэтиленгликоль ПЭГ-6000 (ТУ 2483-008-71150986-2006,  $T_{\text{пл}} = 55-60^\circ\text{C}$ ), полиэтиленгликоль ПЭГ-1500 (ТУ 2483-167-05757587-2000,  $T_{\text{пл}} = 44-48^\circ\text{C}$ ), мочевина ( $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ , карбамид) (ГОСТ 2081-2010, CAS 57-13-6,  $T_{\text{пл}} = 132^\circ\text{C}$ ), гидроперит ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ ), мочевины пероксид, пероксигидрат мочевины, карбамида пероксид) (ГОСТ 177-88, CAS 124-43-6,  $T_{\text{пл}} = 75-91.5^\circ\text{C}$ ), циангуанидин ( $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{N}=\text{N}$ , *N*-циангуанидин, дициандиаמיד) (CAS 461-58-5,  $T_{\text{пл}} = 209^\circ\text{C}$ ).

Гуминовые кислоты выделяли из образцов бурого угля Александрийского месторождения после его высушивания и измельчения в шаровой мельнице при однократной экстракции раствором 0.1 н NaOH, соотношении твердой и жидкой фаз 1 : 8 и температуре  $100^\circ\text{C}$ . Нерастворимые в

воде гуминовые кислоты выделяли из “сырого” экстракта осаждением 5% раствором соляной кислоты. Раствор HCl прибавляли при постоянном перемешивании до pH 1.0. Выпавший осадок ГК отделяли от надосадочной жидкости центрифугированием в ультрацентрифуге при скорости вращения ротора 12000 об./мин. Осадок многократно промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции среды (pH 6–7). После каждого промывания суспензию центрифугировали и отделяли осадок декантированием. Промытые гуминовые кислоты сушили при  $T = 80^\circ\text{C}$  до постоянной массы.

Для проведения твердофазных реакций использовали сухие гуминовые кислоты и химические реактивы. Механохимические реакции гуминовых кислот одновременно с полиэтиленгликолем (ПЭГ-6000 или ПЭГ-1500) и одним из аминирующих реагентов проводили в вибрационном аппарате 75Т-ДрМ (Теплогорский завод гидрооборудования) при частоте вибрации  $\nu = 50$  Гц и амплитуде  $A = 3.0\text{--}5.0$  мм. Время механообработки составляло 5 мин. Общая загрузка реагентов, то есть масса реакционной смеси, составляла 4 г при соотношении компонентов по массе ГК : ПЭГ : аминирующий реагент = 1 : 1 : 2. Величина виброускорения ( $I = 4\pi^2 A \nu^2$ ) составляла 296–493 м/с<sup>2</sup>; 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 реакционной смеси реагентов в механореакторе продукты реакции также многократно промывали дистиллированной водой для отделения избытков водорастворимых непрореагировавших исходных компонентов (полиэтиленгликоль, аминирующие реагенты). Нерастворимые в воде производные гуминовых кислот отделяли при центрифугировании. Контроль на отсутствие исходных реагентов в продуктах реакции проводили с помощью ИК спектроскопии.

ИК спектры промытых и высушенных гуминовых кислот в таблетках KBr (концентрация вещества в таблетке составляла 0.5%) регистрировали на спектрометре Bruker Tensor 37 FTIR Spectrometer (Германия).

Растворы Na-солей гуминовых кислот, гуматов натрия (ГН), для исследования получали растворением промытых и высушенных производных гуминовых кислот в 0.1 н растворе NaOH, pH растворов ГН составляла 11.5–12.0.

Количество активных кислых групп (–COOH и –OH) определяли при титровании растворов гуматов натрия 0.1 н раствором HCl из величин максимумов на дифференциальных кривых:

$$\Delta\text{pH}/\Delta V = f(V_{\text{HCl}}).$$

Для измерения значений pH растворов солей гуминовых кислот использовали прецизионный pH-метр (Metrohm 744 pH Meter, Швейцария).

Величины средней молекулярной массы ( $\bar{M}$ ) измеряли вискозиметрическим методом с использованием методики определения этой величины для растворов солей гуминовых кислот [49, 50].

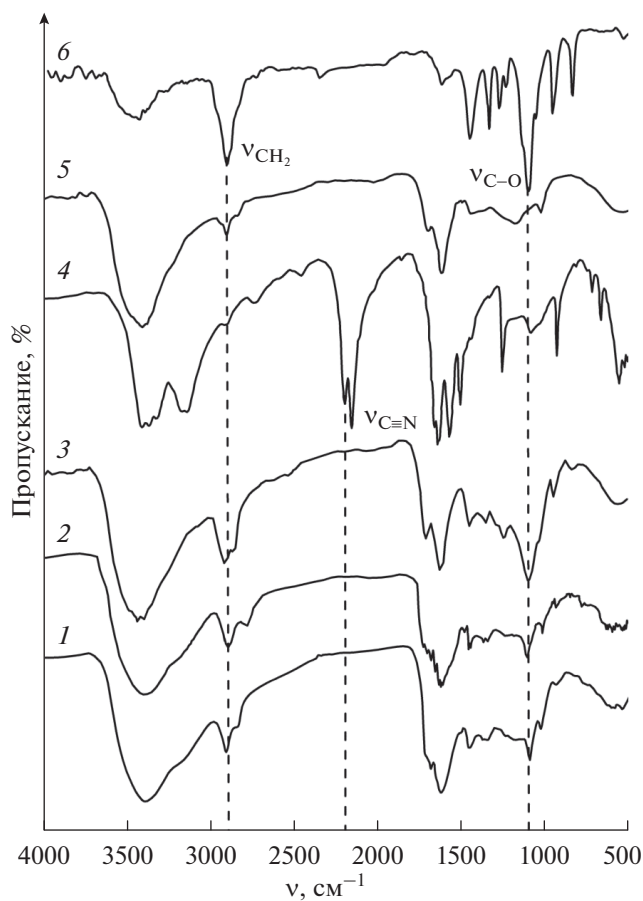
Поверхностное натяжение ( $\gamma$ , мН/м) водных растворов солей гуминовых кислот в зависимости от концентрации ПАВ измеряли методом формы висящей капли, дилатационные реологические характеристики измеряли методом осциллирующей висящей капли, используя тензиометр РАТ-2Р (SINTERFACE Technologies, Германия). Ошибка измерений не превышала  $\pm 0.1$  мН/м.

Растворы натриевых солей гуминовых кислот для измерения поверхностных свойств на границе раздела жидкость–газ получали в очищенной воде (Milli-Q), имеющей поверхностное натяжение  $72.0 \pm 0.2$  мН/м.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 приведены ИК спектры продуктов взаимодействия гуминовых кислот с полиэтиленгликолем (ПЭГ-6000 или ПЭГ-1500) и одним из аминирующих реагентов (циангуанидин или мочевины), а также ИК спектры исходных реагентов в реакционной смеси. Записывали ИК спектры гуминовых кислот и их производных после осаждения раствором HCl, промывания водой и высушивания, как описано в экспериментальной части.

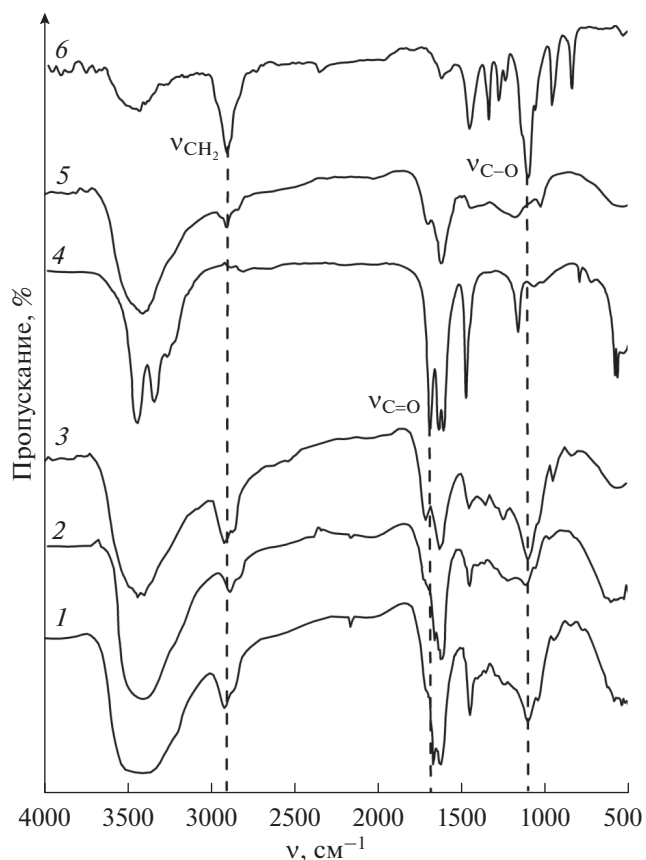
Совокупность изменений, наблюдающихся в ИК спектрах этоксиаминогуминовых кислот по сравнению с исходными соединениями, свидетельствует о совместном протекании реакций этоксилирования и аминирования гуминовых кислот (см. рис. 1 и 2). Так, в спектрах продуктов реакции изменяются полосы поглощения исходных реагентов – полиэтиленгликоля, мочевины или циангуанидина, а также гуминовой кислоты. В ИК спектрах продуктов реакции появляется полоса поглощения в области  $1100\text{ см}^{-1}$ , соответствующая валентным колебаниям  $\nu_{\text{C-O}}$  эфирной группы (–CH<sub>2</sub>–O–CH<sub>2</sub>–). Эта интенсивная полоса поглощения наблюдается в ИК спектре полиэтиленгликоля (ПЭГ-6000 и ПЭГ-1500), тогда как в спектре исходного образца нативной гуминовой кислоты она отсутствует. По сравнению с исходным образцом ГК увеличиваются интенсивности полос поглощения в области  $2950\text{ см}^{-1}$ , соответствующие колебаниям алифатических групп. Это может указывать на увеличение доли алифатической составляющей в макромолекулах ГК в результате этоксилирования. В спектрах продуктов реакции ГК с ПЭГ-6000 или ПЭГ-1500 и циангуанидином (см. рис. 1) отсутствует полоса по-



**Рис. 1.** ИК-спектры образцов в таблетках KBr: 1 – ГК + ПЭГ-6000 + циангуанидин; 2 – ГК + ПЭГ-1500 + циангуанидин; 3 – ГК + ПЭГ-6000; 4 – циангуанидин; 5 – ГК<sub>исх</sub>; 6 – ПЭГ-6000.

глошения цианидной группы в области  $2200\text{ см}^{-1}$ . Из этого можно сделать вывод, что реакция присоединения может протекать именно по этой группе. В ИК спектрах продуктов механообработки ГК с ПЭГ-6000 или ПЭГ-1500 и мочевиной уменьшается интенсивность полосы поглощения в области  $1700\text{ см}^{-1}$ , соответствующая поглощению карбонильных групп, которые входят в состав мочевины и карбоксильных групп ГК (см. рис. 2). Это указывает на возможность протекания реакции с участием этих групп.

Еще одним доказательством образования совместных продуктов аминирования и этоксилирования гуминовых кислот служит сравнение данных потенциометрического титрования растворов солей двух- и трехфункциональных продуктов механохимического взаимодействия. Как следует из данных, приведенных в табл. 1, в этоксиаминированных образцах гуматов натрия уменьшается количество  $-\text{COOH}$  и  $-\text{OH}$  групп, что может указывать на участие этих групп в механосинтезе. В продукте реакции ГК только с полиэтиленглико-



**Рис. 2.** ИК-спектры образцов в таблетках KBr: 1 – ГК + ПЭГ-6000 + мочевины; 2 – ГК + ПЭГ-1500 + мочевины; 3 – ГК + ПЭГ-6000; 4 – мочевины; 5 – ГК<sub>исх</sub>; 6 – ПЭГ-6000.

лем (ПЭГ-6000 или ПЭГ-1500) уменьшается количество  $-\text{COOH}$  групп, тогда как количество  $-\text{OH}$  групп остается неизменным. Это указывает на возможность протекания реакции этоксилирования ГК по карбоксильным группам. В случае взаимодействия ГК только с мочевиной, циангуанидином или гидроперитом уменьшается количество  $-\text{OH}$  групп, а количество  $-\text{COOH}$  увеличивается. Увеличение количества карбоксильных групп в продуктах взаимодействия ГК только с аминирующими реагентами может быть связано с возможностью окисления фрагментов макромолекул ГК при механохимическом воздействии. В реакции ГК с гидроперитом, содержащим перекись водорода, которая выделяется при распаде клатрата, этот эффект наиболее сильно выражен. Активный кислород при разложении перекиси водорода способствует окислительному процессу при механосинтезе. Тот факт, что количество гидроксильных групп в макромолекулах ГК после механохимических реакций только с аминирующими реагентами уменьшается, указывает на возможность взаимодействия субстратов по гидроксильным группам.

**Таблица 1.** Количество функциональных групп в образцах солей гуминовых кислот

Образец	Количество активных кислых групп, мг-экв/г	
	[ОН]	[COOH]
Исходный гумат натрия, ГН <sub>исх</sub> [27]	3.2	3.2
ГН <sub>ГК</sub> + ПЭГ-6000 [27]	3.2	2.4
ГН <sub>ГК</sub> + ПЭГ-1500	3.2	2.0
ГН <sub>ГК</sub> + мочеви́на	1.6	4.8
ГН <sub>ГК</sub> + ПЭГ-6000 + мочеви́на	2.0	2.0
ГН <sub>ГК</sub> + ПЭГ-1500 + мочеви́на	2.4	2.4
ГН <sub>ГК</sub> + циангуанидин	1.6	4.8
ГН <sub>ГК</sub> + ПЭГ-6000 + циангуанидин	2.4	2.0
ГН <sub>ГК</sub> + ПЭГ-1500 + циангуанидин	2.4	2.8
ГН <sub>ГК</sub> + гидроперит	2.4	5.8
ГН <sub>ГК</sub> + ПЭГ-6000 + гидроперит	2.4	2.4
ГН <sub>ГК</sub> + ПЭГ-1500 + гидроперит	2.4	2.4

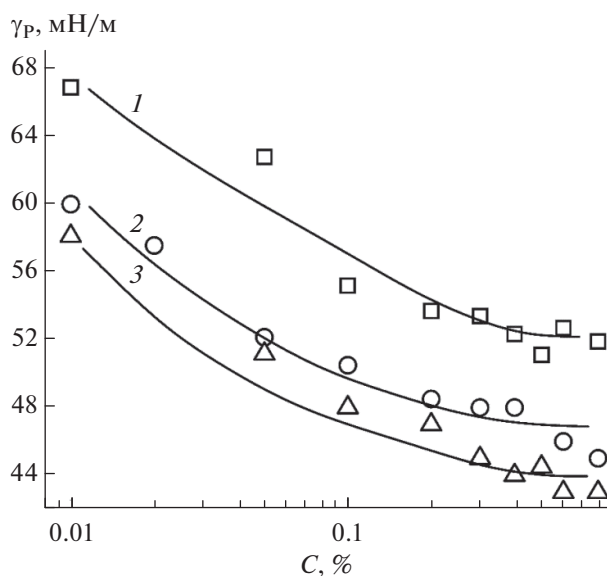
Взаимодействие ГК совместно с полиэтиленгликолем (ПЭГ-6000 или ПЭГ-1500) и мочевиной, гидроперитом или циангуанидином происходит одновременно по –COOH (реакции с ПЭГ) и –ОН группам (реакции с аминирующими реагентами). Это может указывать на образование этоксиаминопроизводных гуминовых кислот.

С другой стороны, известно, что механохимические превращения полимеров протекают с множественными разрывами макромолекулярных цепей [39, 51]. В этой связи можно предположить, что реакции с участием природных полимеров на основе гуминовых кислот могут идти и по другим путям. В процессе механосинтеза происходят химические процессы деструкции органических веществ, которые связаны, прежде всего, с радикальным механизмом реакций [51]. Возможны разрывы слабых с механохимической точки зрения связей в макромолекулах гуминовых кислот с одновременным разрывом связей в макромолекулах полиэтиленгликоля с образованием свободных радикалов. Это может приводить к образованию сополимеров между этими веществами и введению дополнительного количества оксиэтиленовых фрагментов в структуру макромолекул гуминовой кислоты.

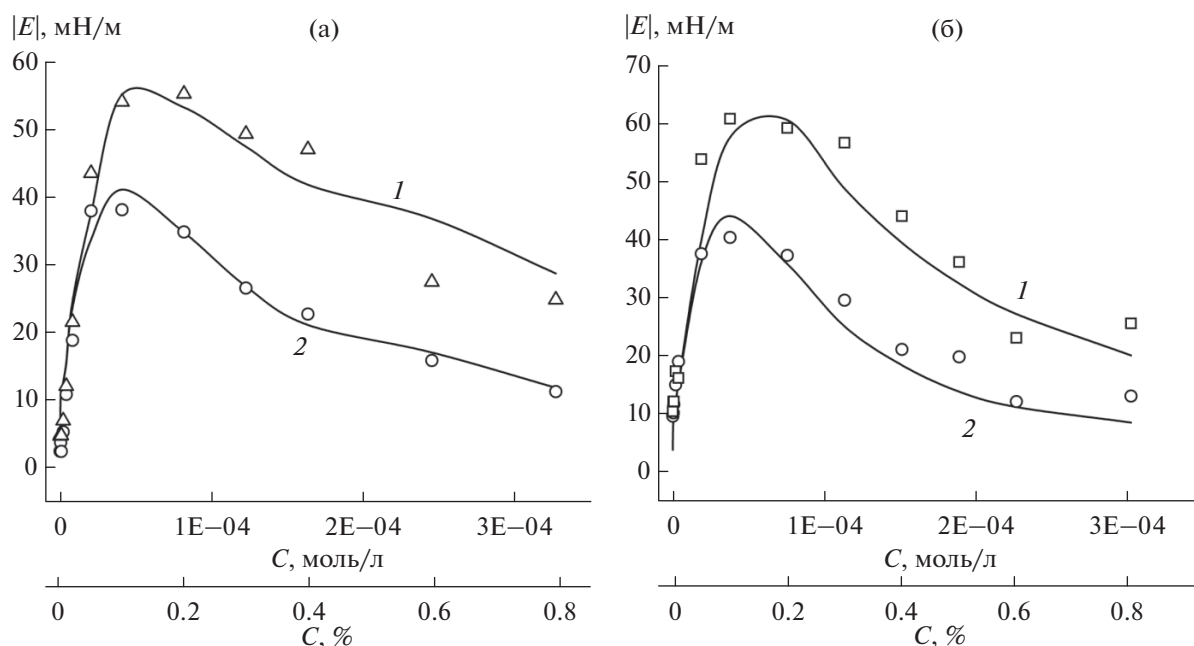
Одновременное включение этокси- и аминогрупп в структуру макромолекул гуминовых кислот при механосинтезе должно оказывать влияние на поверхностно-активные свойства растворов солей продуктов реакции на межфазных границах. При введении в состав макромолекулы ГК оксиэтиленовых групп и аминогрупп возможно получение нового вида ПАВ, совмещающего анионоактивные, катионоактивные и неионогенные свойства.

Водные растворы солей продуктов реакции этоксиаминирования ГК были исследованы методами динамической тензиометрии и дилатационной реологии.

Согласно данным, приведенным на рис. 3, равновесные значения поверхностного натяжения ( $\gamma_p$ ) растворов солей этоксиаминогуминовых кислот во всем концентрационном диапазоне существенно ниже по сравнению с растворами исходного образца гумата натрия.



**Рис. 3.** Изменение равновесного поверхностного натяжения растворов солей ГК от концентрации: 1 – ГН<sub>исх</sub>; 2 – ГН<sub>ГК</sub> + ПЭГ-6000 + мочеви́на; 3 – ГН<sub>ГК</sub> + ПЭГ-6000 + циангуанидин.



**Рис. 4.** Изменение величины модуля вязкоупругости от концентрации растворов гуматов натрия: (а) — ГНГК + мочеви́на + ПЭГ-6000; (б) — ГНГК + циангуанидин + ПЭГ-6000;  $1f=0.1$  Гц;  $2f=0.01$  Гц. Маркеры — экспериментальные результаты, линии — расчетные кривые. Пояснения в тексте.

Известно, что связь между возмущением поверхности (осцилляция капли) и изменением поверхностного натяжения ( $\gamma$ ) в ответ на это возмущение выражается через дилатационный модуль (модуль вязкоупругости,  $|E|$ ). Параметр  $|E|$  характеризует вязкоупругие свойства поверхностных слоев на границах раздела фаз и определяется как отношение изменения поверхностного натяжения раствора ПАВ к относительному изменению площади поверхности капли ( $A$ ) при наложении деформации “растяжение—сжатие” при постоянной температуре в условиях, близких к равновесию [52, 53]:

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

Исследование дилатационных реологических характеристик поверхности раздела фаз позволяет получать более точную информацию о процессах формирования и структуре адсорбционных слоев высокомолекулярных полиэлектролитов.

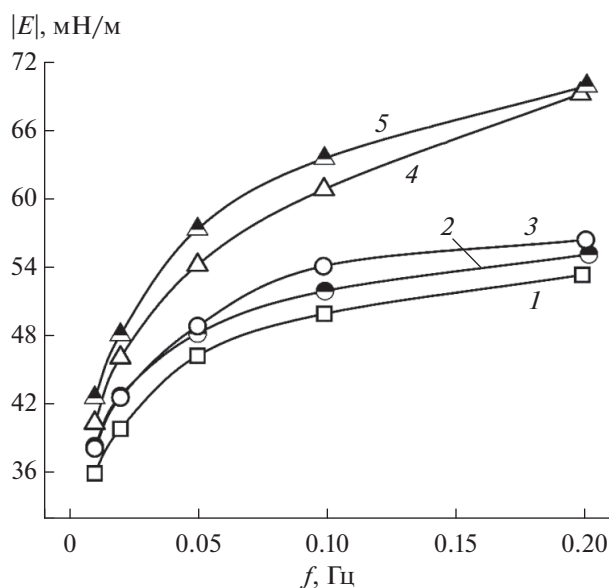
Как следует из данных, приведенных на рис. 4, зависимости  $|E| = f(C)$  для всех растворов этоксиаминопроизводных гуматов натрия имеют выраженный максимум. Максимальные значения модуля вязкоупругости для всех образцов наблюдаются в узком диапазоне концентраций ПАВ —  $C \approx 0.1\text{--}0.2\%$ . Наличие максимума функции  $|E| = f(C)$  для растворов гуматов натрия в значительной степени является следствием того, что молярная поверхность полиэлектролита в поверх-

ностном слое способна уменьшаться с ростом адсорбции на границе раздела фаз жидкость—газ.

Согласно данным, приведенным в работе [27], зависимости  $|E| = f(C)$  для солей гуминовой кислоты и ее производных (этоксигумат и аминогумат натрия) также являются функциями с экстремумами. Величины максимумов  $|E|$  для растворов ГН<sub>исх</sub> соответствует концентрационному диапазону  $C \approx 0.2\text{--}0.3\%$ , для образца ГНГК + ПЭГ-6000 — при  $C \approx 0.4\text{--}0.5\%$ , а для образца ГНГК + гуанидин — при  $C \approx 0.05\%$ .

Для растворов солей этоксиаминогуминовых кислот концентрационные диапазоны, соответствующие максимальным значениям величины  $|E|$ , отличаются от такового для раствора ГН<sub>исх</sub> и находятся по значениям между диапазонами концентраций, характерными для систем ГНГК + ПЭГ-6000 и ГНГК + гуанидин. Это является косвенным доказательством образования этоксиаминогуминовых кислот.

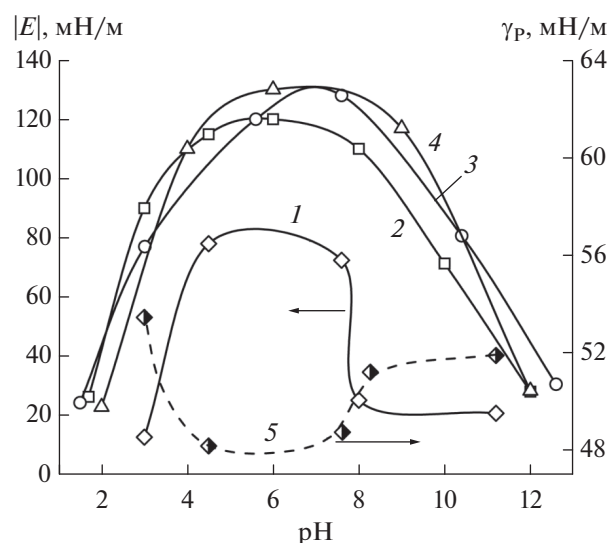
Согласно приведенным на рис. 5 данным, величины модулей вязкоупругости возрастают при увеличении частоты осцилляции капли. Значения  $|E|$  для образцов солей этоксиаминогуминовых кислот, полученные с использованием ПЭГ-6000, значительно выше, чем для образцов, полученных с использованием ПЭГ-1500. Очевидно, это связано с введением более длинных цепей этоксилированных фрагментов при механохимических реакциях их получения.



**Рис. 5.** Изменение величины модуля вязкоупругости от частоты осцилляции площади капли: 1 – ГН<sub>исх</sub>; 2 – ГНГК + ПЭГ-1500 + мочевины; 3 – ГНГК + ПЭГ-1500 + циангуанидин; 4 – ГНГК + ПЭГ-6000 + циангуанидин; 5 – ГНГК + ПЭГ-6000 + мочевины. С<sub>ПАВ</sub> = 0.1%.

Известно, что растворы солей гуминовых кислот являются рН-зависимыми системами [27, 54–57]. В щелочной среде макромолекулы солей ГК характеризуются минимальным средним радиусом частиц. Кислая среда способствует ассоциации, агрегации и увеличению размера частиц гуминовых кислот. При рН 1–2 соли гуминовых кислот агрегируют и становятся полностью нерастворимыми в воде [27, 58]. Изменения конформации и агрегация макромолекул гуминовых кислот в водных растворах связаны со степенью диссоциации их кислородсодержащих функциональных групп (–СООН и –ОН) [56–58].

Как следует из рис. 6, снижение рН среды приводит к возрастанию модуля поверхностной вязкоупругости растворов солей ГК. В нейтральной области рН наблюдаются максимальные значения вязкоупругости поверхностных слоев солей гуминовых кислот. Причем для систем, полученных с применением различных аминирующих реагентов, величины модуля вязкоупругости солей этоксиаминогуминовых кислот имеют близкие значения и заметно выше по сравнению с немодифицированным образцом гумата натрия (ГН<sub>исх</sub>). В кислой области, при рН ≤ 3, значения  $|E|$  уменьшаются за счет агрегации макромолекул гуминовых кислот вплоть до выпадения их в осадок. В нейтральной и слабокислой областях рН основная часть карбоксильных и гидроксильных групп солей гуминовых кислот протонирована. В этих областях рН за счет заряда  $\text{NH}_3^+$ -групп соли эток-



**Рис. 6.** Изменение величины модуля вязкоупругости (1, 4) и равновесного поверхностного натяжения (5) растворов солей гуминовых кислот от рН среды: 1, 5 – ГН<sub>исх</sub>; 2 – ГНГК + ПЭГ-6000 + мочевины; 3 – ГНГК + ПЭГ-6000 + циангуанидин; 4 – ГНГК + ПЭГ-6000 + гидроперит. С<sub>ПАВ</sub> = 0.8%.

сиаминогуминовых кислот в большей степени растворимы в воде по сравнению с нативным гуматом натрия.

На рис. 6 (кривая 5) на примере поведения нативного гумата натрия при варьировании рН среды показано, что изменение равновесного поверхностного натяжения растворов солей гуминовых кислот и изменение величины модуля вязкоупругости находятся в обратной зависимости. Значения равновесного поверхностного натяжения при изменении рН растворов уменьшаются в нейтральной и слабокислой области рН по сравнению со значениями в щелочной области рН, достигая минимума функции. В кислой области рН значения поверхностного натяжения возрастают.

Снижение общего заряда поверхностного слоя за счет протонирования –СООН и –ОН групп в нейтральной и слабокислой области рН приводит к уменьшению электростатической составляющей адсорбционного барьера. Это позволяет выйти на поверхность дополнительному количеству ПАВ, что и приводит к увеличению поверхностной активности и вязкоупругости растворов солей гуминовых кислот на межфазной границе.

Можно полагать, что включение аминогрупп в структуру макромолекул этоксиаминогуминовых кислот может быть использовано в различных направлениях, связанных с применением суспензий, эмульсий и пен в широком диапазоне изменения рН среды при сохранении их высокой поверхностной активности на различных границах раздела фаз.

**Таблица 2.** Параметры модели полимолекулярной адсорбции для натриевых солей гуминовых кислот

Образец	$\omega_0 \times 10^5 \text{ м}^2/\text{моль}$	$\omega_{\min} \times 10^6 \text{ м}^2/\text{моль}$	$\omega_{\max} \times 10^6 \text{ м}^2/\text{моль}$	$\omega_{\max}/\omega_{\min}$	$n$	$\bar{M}$
ГН <sub>исх</sub> [27]	3.0	2.5	10	4.0	26	14000
ГН <sub>ГК</sub> + ПЭГ-6000 [27]	5.0	4.0	10	2.5	13	15500
ГН <sub>ГК</sub> + мочеви́на	6.76	3.94	10	2.45	17	14400
ГН <sub>ГК</sub> + циангуанидин	5.43	5.44	10	1.86	10	14200
ГН <sub>ГК</sub> + ПЭГ-6000 + мочеви́на	5.57	2.9	28	9.6	46	24700
ГН <sub>ГК</sub> + ПЭГ-6000 + циангуанидин	5.91	4.89	40	8.17	60	26000

В работе [27] авторы использовали соотношения теоретической модели бимолекулярной адсорбции, разработанной для характеристики адсорбционных свойств растворов белков, в качестве полупирического описания экспериментальных результатов применительно к растворам солей гуминовых кислот. Основные положения этой модели приведены в работе [59]. Модель учитывает возможность существования макромолекул в  $n$  состояниях и их способность к агрегации в адсорбционных слоях при полимолекулярной адсорбции. Модель включает следующие характеристики:  $\omega_0$  – молярная площадь в расчете на один сегмент макромолекулы в первом адсорбционном слое (инкремент молярной площади),  $\omega_{\min}$  – минимальная молярная площадь в первом адсорбционном слое,  $\omega_{\max}$  – максимальная молярная площадь в этом

слое. Рассчитанные значения параметров модели адсорбции для солей ГК приведены в табл. 2. Теоретические кривые рассчитаны с помощью программы ProteinG [60].

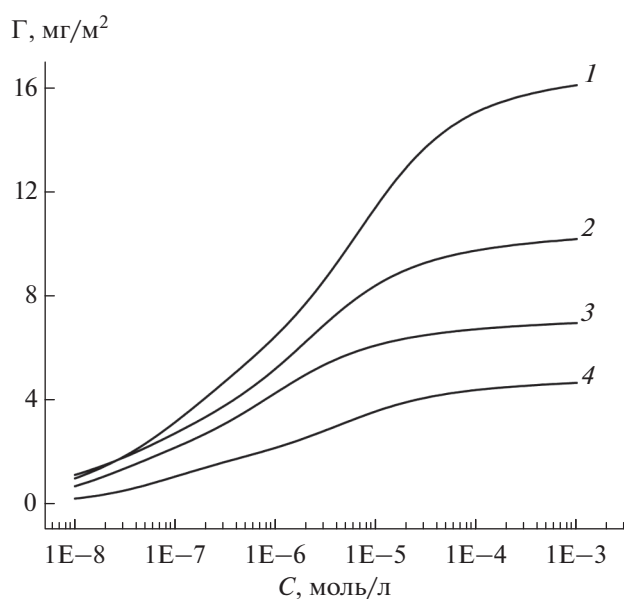
В рамках этой модели для растворов солей модифицированных гуминовых кислот были получены концентрационные зависимости изменения величин адсорбции ( $\Gamma$ , мг/м<sup>2</sup>), молярной площади полиэлектролитов ( $\omega$ , м<sup>2</sup>/моль) и степени заполнения межфазной поверхности макромолекулами ( $\theta$ ) при бимолекулярной адсорбции.

Как следует из данных, приведенных на рис. 7, рассчитанная величина адсорбции ( $\Gamma$ ) для солей этоксиаминогуминовых кислот значительно больше, чем для аминокислот, что может быть связано с введением в макромолекулу ГК этоксилированных “хвостов”.

Рассчитанные концентрационные зависимости средней молярной площади ( $\omega$ ) макромолекул солей модифицированных гуминовых кислот (рис. 8) существенно различаются для двух- и трехфункциональных систем. Натриевые соли этоксиаминопроизводных ГК способны значительно уменьшать величину  $\omega$  на межфазной границе с ростом концентрации раствора, тогда как аминокислотные ГК слабо изменяют значения средней молярной площади. Рассчитанные величины степени заполнения поверхностного слоя ( $\theta$ ) для всех образцов солей модифицированных ГК закономерно возрастают и в исследуемом диапазоне концентрации практически достигают своего максимума (см. рис. 9). При этом соли этоксиаминогуминовых кислот при низких концентрациях растворов более интенсивно заполняют поверхность раздела фаз по сравнению с аминокислотными ГК.

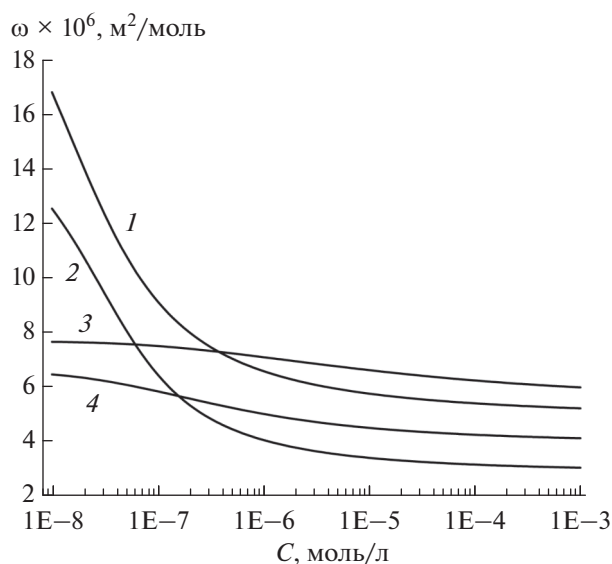
Вероятно, что и в этих случаях (рис. 8 и рис. 9) разница в поведении трехфункциональных модификаций ГК по сравнению с двухфункциональными модификациями также связана с наличием длинных этоксилированных фрагментов в структуре их макромолекул.

Возможное количество состояний  $n$ , рассчитанное по модели бимолекулярной адсорбции, которое могут принимать макромолекулы солей



**Рис. 7.** Зависимости изменения величин адсорбции ( $\Gamma$ ) солей модифицированных гуминовых кислот от их концентрации, рассчитанные по теоретической модели бимолекулярной адсорбции: 1 – ГН<sub>ГК</sub> + ПЭГ-6000 + мочеви́на, 2 – ГН<sub>ГК</sub> + ПЭГ-6000 + циангуанидин, 3 – ГН<sub>ГК</sub> + мочеви́на, 4 – ГН<sub>ГК</sub> + циангуанидин.





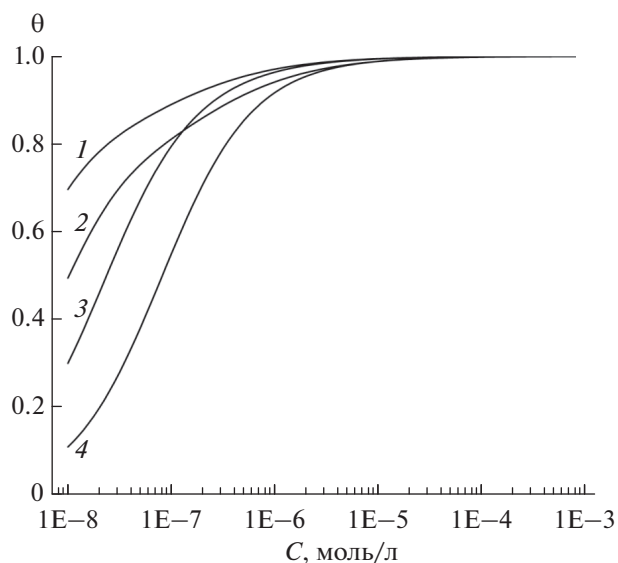
**Рис. 8.** Расчетные зависимости средней молярной площади ( $\omega$ ) при бимолекулярной адсорбции Na солей модифицированных ГК от концентрации их растворов: 1 – ГНГК + ПЭГ-6000 + циангуанидин, 2 – ГНГК + ПЭГ-6000 + мочевины, 3 – ГНГК + циангуанидин, 4 – ГНГК + мочевины.

этоксиаминогуминовых кислот в поверхностном слое, больше, чем для образцов ГН<sub>исх</sub> и для двухфункциональных гуматов натрия (см. табл. 2).

При использовании модели бимолекулярной адсорбции применительно к растворам солей этоксиаминогуминовых кислот было показано, что для экспериментальных и рассчитанных по уравнениям теоретической модели данных ход зависимостей дилатационного модуля ( $|E|$ ) от поверхностного давления ( $\Pi$ , мН/м) является функцией с максимумом (см. рис. 10). Зависимости поверхностной вязкоупругости от концентрации солей этоксиаминогуминовых кислот, полученные экспериментально и рассчитанные по уравнениям модели бимолекулярной адсорбции, также являются функциями с экстремумом (см. рис. 4).

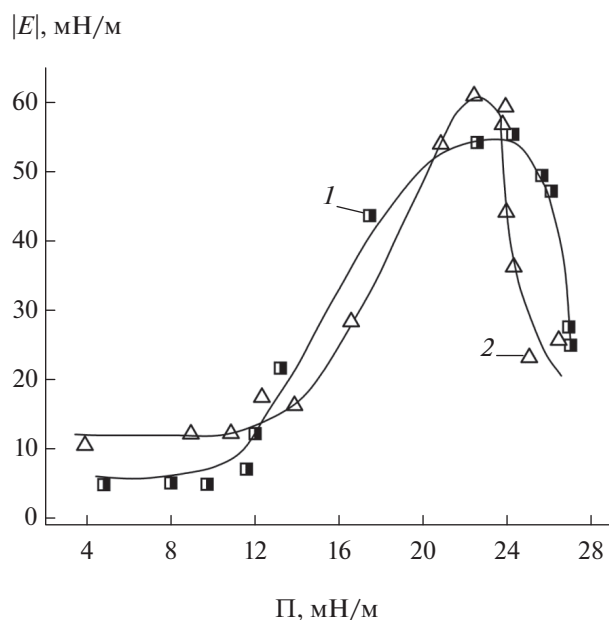
Как известно, такие закономерности характерны для гибкоцепных белковых макромолекул, которые способны существенно изменять молярную площадь на межфазных границах [61, 62]. Величины отношений  $\omega_{\max}/\omega_{\min}$  для солей этоксиаминогуминовых кислот, приведенные в табл. 2, находятся в диапазоне, близком к такой величине, характерной для гибкоцепного  $\beta$ -казеина ( $\omega_{\max}/\omega_{\min} = 10$ ) [63].

Существенные отличия в поверхностно-активных свойствах растворов этоксиаминопроизводных ГК от аминокислотных и этоксигуминовых кислот на границе раздела с воздухом могут быть связаны со значительными изменениями структуры их макромолекул. Согласно приведен-



**Рис. 9.** Расчетные зависимости изменения степени заполнения поверхностного слоя ( $\theta$ ) при бимолекулярной адсорбции Na солей модифицированных ГК от концентрации их растворов: 1 – ГНГК + ПЭГ-6000 + мочевины, 2 – ГНГК + ПЭГ-6000 + циангуанидин, 3 – ГНГК + мочевины, 4 – ГНГК + циангуанидин.

ным в табл. 2 данным, при одновременном введении этокси- и аминогрупп величины средней молекулярной массы ( $\bar{M}$ ) продуктов реакции заметно



**Рис. 10.** Зависимости изменения величин модуля вязкоупругости ( $f = 0.1$  Гц) от поверхностного давления для ГНГК + ПЭГ-6000 + мочевины (1) и ГНГК + ПЭГ-6000 + циангуанидин (2). Маркеры – экспериментальные результаты, линии – теоретические кривые. Пояснения в тексте.

выше, чем для нативной ГК, а также для этоксипроизводной и аминопроизводных ГК. Как показано выше, а также в работах [27, 35], при взаимодействии гуминовых кислот с полиэтиленгликолем присоединение этоксильных групп происходит по карбоксильным группам ГК. Процесс аминирования ГК с различными аминирующими реагентами сопровождается увеличением количества карбоксильных групп в структуре их макромолекул. Отсюда следует, что при реакции одновременно с ПЭГ и аминирующими реагентами возможно введение в структуру макромолекул ГК дополнительного количества этоксилированных “хвостов”, за счет чего может существенно возрастать молекулярная масса продуктов реакции.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазного синтеза в вибрационном аппарате получены этоксиаминопроизводные гуминовых кислот при взаимодействии одновременно с полиэтиленгликолем (ПЭГ-6000 или ПЭГ-1500) и одним из аминирующих реагентов (мочевина, гидроперит, циангуанидин). Проведен анализ продуктов реакции методами ИК спектроскопии, кислотно-основного потенциометрического титрования и вискозиметрии. Результаты анализа подтверждают возможность совместного протекания механохимических процессов этоксилирования и аминирования гуминовых кислот.

Методом формы висящей капли и осциллирующей висящей капли показано, что растворы натриевых солей этоксиаминогуминовых кислот обладают более выраженными поверхностно-активными свойствами на границе раздела с воздухом, чем исходный образец нативного гумата натрия.

Показано, что экспериментальные зависимости изменения модуля вязкоупругости от поверхностного давления и от концентрации для растворов солей этоксиаминогуминовых кислот являются функциями с экстремумом. При этом они удовлетворительно согласуются с расчетными зависимостями, выполненными по уравнениям теоретической модели бимолекулярной адсорбции. В рамках этой модели зависимости  $|E| = f(C)$  и  $|E| = f(\Pi)$  характеризуются наличием выраженных максимумов функций для растворов гибкоцепных белков.

Растворы солей гуминовых кислот проявляют максимальные значения вязкоупругости поверхностных слоев и минимальные значения равновесного поверхностного натяжения на границе раздела с воздухом в нейтральной области рН. Величины модулей вязкоупругости растворов солей этоксиаминогуминовых кислот во всем исследованном диапазоне изменения рН среды значительно выше по сравнению с растворами нативного гумата натрия. Это может быть использовано

в направлениях, связанных с применением ПАВ в качестве регуляторов коллоидно-химических свойств суспензий, эмульсий и пен в широком интервале изменения рН среды при их высокой поверхностной активности.

В результате одновременного включения этоксильных и аминогрупп в структуру макромолекул ГК возможно получение новых видов поверхностно-активных веществ, которые сочетают в себе три функции – анионных, катионных и неионогенных ПАВ.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, бюджетная тема “Исследование реакций механохимического синтеза с участием природных, синтетических полимеров и органических соединений (FRES-2023-0002)”.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yang F., Antonietti M.* The sleeping giant: A polymer view on humic matter in synthesis and applications // *Progress in Polymer Science.* 2020. V. 100. P. 101182. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2019.101182>
2. *Понов А.И.* Гуминовые вещества: свойства, строение, образование / Под ред. Ермакова Е.И. // СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2004.
3. *Piccolo A.* The supramolecular structure of humic substances // *Soil Sci.* 2001. V. 166. № 11. P. 810–832. <https://doi.org/10.1097/00010694-200111000-00007>
4. *Хилько С.Л., Ковтун А.И., Файнерман В.Б., Рыбаченко В.И.* Адсорбционные и реологические характеристики солей гуминовых кислот на границе раздела жидкость–газ // *Коллоид. журн.* 2010. Т. 72. № 6. С. 851–859.
5. *Мальцева Е.В., Шеховцова Н.С., Шилева Л.П., Юдина Н.В.* Влияние механохимического модифицирования на поверхностно-активные и структурные свойства гуминовых и гиматомелановых кислот // *Журн. физ. химии.* 2017. Т. 91. № 7. С. 1174–1179. <https://doi.org/10.7868/S0044453717070238>
6. *Иванов А.А., Юдина Н.В., Ильина А.А.* Кислотные и ионообменные свойства гуминовых кислот механоактивированных торфов // *Химия растительного сырья.* 2010. № 4. С. 145–150.
7. *Савельева А.В., Иванов А.А., Юдина Н.В.* Влияние структурных характеристик гуминовых кислот на эффективность взаимодействия с катионами polyvalentных металлов // *Химия растительного сырья.* 2015. № 4. С. 77–83. <https://doi.org/10.14258/jcprm.201504713>
8. *Spark K.M., Wells John D., Johnson Bruce B.* The interaction of a humic acid with heavy metals // *Australian*

- Journal of Soil Research. 1997. V. 35. № 1. P. 89–102. <https://doi.org/10.1071/S96008>
9. *Erdogan S., Baysal A., Akba O., Hamamci C.* Interaction of metals with humic acid isolated from oxidized coal // Polish J. Environ. Stud. 2007. V. 16. № 5. P. 671–675.
  10. *Ai Y., Zhao C., Sun L., Wang X., Liang L.* Coagulation mechanisms of humic acid in metal ions solution under different pH conditions: A molecular dynamics simulation // Science of the Total Environment. 2020. V. 702. P. 135072. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135072>
  11. *Чуков С.Н.* Структурно-функциональные параметры органического вещества почв в условиях антропогенного воздействия. СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2001.
  12. *Якименко О.С., Терехова В.А.* Гуминовые препараты и оценка их биологической активности для целей сертификации // Почвоведение. 2011. № 11. С. 1334–1343. <https://doi.org/10.1134/S1064229311090183>
  13. *Kulikova N.A., Volikov A.B., Filippova O.I., Kholodov V.A., Yaroslavtseva N.V., Farkhodov Y.R., Yudina A.V., Roznyatovsky V.A., Grishin Y.K., Zhilkibayev O.T., Perminova I.V.* Modified humic substances as soil conditioners: Laboratory and field trials // Agronomy. 2021. V. 11. № 1. P. 150–169. <https://doi.org/10.3390/agronomy11010150>
  14. *Хилько С.Л., Ефимова И.В., Смирнова О.В.* Антиоксидантные свойства гуминовых кислот из бурого угля // Химия тверд. топлива. 2011. № 6. С. 3–8. <https://doi.org/10.7868/s0023117713040051>
  15. *Беркович А.М.* Применение гуминовых и гуминоподобных препаратов в ветеринарии и медицине // URL: <http://www.humipharm.ru/research/prim.pdf>. 2007. 29 с.
  16. *Zhang Ch., Katayama A.* Humin as an electron mediator for microbial reductive dehalogenation // Environ. Sci. Technol. 2012. V. 46. № 12. P. 6575–6583. <https://doi.org/10.1021/es3002025>
  17. *Wang C., Cheng T., Zhang D., Pan X.* Electrochemical properties of humic acid and its novel applications: A tip of the iceberg // Science of the Total Environment. 2023. V. 863. P. 160755. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160755>
  18. *Zhou L., Yuan L., Zhao B., Li Y., Lin Z.* Structural characteristics of humic acids derived from Chinese weathered coal under different oxidizing conditions // PLoS One. 2019. V. 14. № 5. P. e0217469. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0217469>
  19. *Kong Y., Shen J., Chen Z., Kang J., Fana L., Zhao X.* Influence of potassium permanganate pre-oxidation on the interaction of humic acid with cadmium/arsenic // RSC Adv. 2016. V. 6. № 4. P. 3048–3057. <https://doi.org/10.1039/c5ra22043b>
  20. *Платонов В.В., Лебедева Г.Ф., Чернышева Н.И., Аль-Дин Тауфик Мохамед.* Окисление гуминовых кислот различного происхождения пероксидом водорода с целью повышения их биологической активности // Успехи в химии и химической технологии. 2002. Т. 16. С. 109–110.
  21. *Yang S., Zhang B., Zhao Y., Chen J.J.* Determination of humic acid in loess by potassium permanganate oxidation flow-injection chemiluminescence method // Asian Journal of Chemistry. 2013. V. 25. № 7. P. 3819–3822. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.13801>
  22. *Doskocil L., Grasset L., Valkova D., Pekar M.* Hydrogen peroxide oxidation of humic acids and lignite // Fuel. 2014. V. 134. № 118. P. 406–413. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.06.011>
  23. *Jin P.K., Jin X., Wang X.C., Bai F.* Effect of ozonation and hydrogen peroxide oxidation on the structure of humic acids and their removal // Advanced Materials Research. 2012. V. 610–613. P. 1256–1259. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.610-613.1256>
  24. *Schnitzer M.* On permanganate oxidation of humic acid – a discussion // Geoderma. 1978. V. 21. № 3. P. 239–243. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(78\)90030-7](https://doi.org/10.1016/0016-7061(78)90030-7)
  25. *Yuan Y., Liu J.P., Chen Z., Li H.C.* Extraction study of nitro humic acid from lignite by dry and wet process // Applied Mechanics and Materials. 2013. V. 483. P. 119–123. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.483.119>
  26. *Syahren A.M., Wong N.C.* Extraction and chemical characteristics of nitrohumic acids from coals and composts // J. Trop. Agric. Food Sci. 2008. V. 36. № 2. P. 269–279.
  27. *Хилько С.Л., Рогатко М.И., Макарова Р.А., Семенова Р.Г.* Особенности формирования адсорбционных слоев продуктов механохимической модификации гуминовых кислот на границе раздела жидкость–газ // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. № 6. С. 749–760. <https://doi.org/10.31857/S0023291220060063>
  28. *Амирханова А.К., Аккулова З.Г.* Синтез и ионообменные свойства аминопроизводных окисленных углей // Химия в интересах устойчивого развития. 2006. Т. 14. № 3. С. 231–235.
  29. *Хилько С.Л.* Механохимическое сульфирование гуминовых кислот // Донецк: ДВНЗ “ДонНТУ”. 2011. № 17(187). С. 103–111. <http://ea.donntu.ru/handle/123456789/3425>.
  30. *Рябова И.Н., Мустафина Г.А., Аккулова З.Г., Сатымбаева А.С.* Поверхностно-активные свойства гуминовых и сульфохлоргуминовых кислот // Коллоид. журн. 2009. Т. 71. № 5. С. 716–718.
  31. *Карлюк Л.А., Калакин А.А., Перминова И.В., Пономаренко С.А., Музафаров А.М., Константинов А.И., Петросян В.С.* Получение метоксисилильных производных гуминовых кислот с использованием 3-изоцианатопропилтриметоксисилана // Вест. Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 2008. Т. 49. № 6. С. 395–401.
  32. *Ефанов М.В., Сартаков М.П.* Карбоксиметилирование торфяных гуминовых кислот механохимическим методом // Химия тверд. топлива. 2020. № 1. С. 21–25. <https://doi.org/10.31857/S0023117720010028>
  33. *Хилько С.Л., Семенова Р.Г., Ефимова И.В., Смирнова О.В., Бережной В.С., Рыбаченко В.И.* Ацилирование гуминовых кислот // Химия тверд. топли-

- ва. 2015. № 4. С. 8–15.  
<https://doi.org/10.7868/S0023117715040040>
34. Яркова Т.А. Химическая модификация гуминовых кислот путем введения индолилсодержащих фрагментов // Химия тверд. топлива. 2011. № 4. С. 49–55.  
<https://doi.org/10.3103/S0361521911040136>
35. Макарова Р.А., Семенова Р.Г., Хилько С.Л., Рогатко М.И., Невечера О.И., Хилько А.С. Механохимический синтез этоксилированных производных гуминовых и ароматических кислот // Вестник НовГУ. 2020. № 5(121). С. 99–102.  
[https://doi.org/10.34680/2076-8052.2020.5\(121\).99-102](https://doi.org/10.34680/2076-8052.2020.5(121).99-102)
36. Baláž P., Achimovičová M., Baláž M., Billik P. Hallmarks of mechanochemistry: From nanoparticles to technology // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. № 18. P. 7571–7588.  
<https://doi.org/10.1039/c3cs35468g>
37. Pagola S. Outstanding advantages, current drawbacks, and significant recent developments in mechanochemistry: A perspective view (Review) // Crystals. 2023. V. 13. P. 124–157.  
<https://doi.org/10.3390/cryst13010124>
38. Weidenthaler C. *In situ* analytical methods for the characterization of mechanochemical reactions // Crystals. 2022. V. 12. № 3. P. 345–361.  
<https://doi.org/10.3390/cryst12030345>
39. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий / Отв. ред. Авакумов Е.Г. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009.
40. Берлин А.А., Шаулов А.Ю. Природные и искусственные конструкционные материалы // Материаловедение. 2005. № 2. С. 20–27.
41. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 3. С. 203–216.  
<https://doi.org/10.1070/RC2006v075n03ABEN001205>
42. Бутягин П.Ю. Проблемы и перспективы развития механохимии // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 12. С. 1031–1043.  
<https://doi.org/10.1070/RC1994v063n12ABEN000129>
43. Ляхов Н.З., Григорьева Т.Ф., Баринова А.П., Ворсина И.А. Механохимический синтез органических соединений и композитов с их участием // Успехи химии. 2010. Т. 79. № 3. С. 218–233.  
<https://doi.org/10.1070/RC2010v079n03ABEN004115>
44. Душкин А.В. Возможности механохимической технологии органического синтеза и получения новых материалов // Химия в интересах устойчивого развития. 2004. Т. 12. С. 251–274.
45. Хренкова Т.М. Механохимическая активация углей. М.: Недра, 1993.
46. Иванов А.А., Юдина Н.В., Ломовский О.И. Влияние механохимической активации на состав и свойства гуминовых кислот торфов // Известия Томского политехнического университета. 2006. Т. 309. № 5. С. 73–77.
47. Хилько С.Л., Шелест В.С., Макарова Р.А., Семенова Р.Г., Рогатко М.И., Хилько А.С. Механохимический синтез этоксиаминогуминовых кислот в вибрационном аппарате // Вестник ДонНУ. Сер. А: Естественные науки. 2021. № 1. С. 160–165.
48. Хилько С.Л., Шелест В.С., Рогатко М.И., Макарова Р.А., Семенова Р.Г. Твердофазный синтез этоксиаминогуминовых кислот и их свойства // Вестник Тверского университета. Серия “Химия”. 2022. № 3(49). С. 98–105.  
<https://doi.org/10.26456/vtchem2022.3.12>
49. Сивакова Л.Г., Лесникова Н.П., Ким Н.М., Ротова Г.М. Физико-химические свойства гуминовых веществ торфа и бурого угля // Химия тверд. топлива. 2011. № 1. С. 3–8.
50. Kawahigashi M., Sumida H., Yamamoto K. Size and shape of soil humic acids estimated by viscosity and molecular weight // J. Colloid Interface Sci. 2005. V. 284. № 2. P. 463–469.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.10.023>
51. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1978.
52. Ravera F., Liggieri L., Loglio G. Rheology of surfactant adsorption layers // Progress in Colloid and Interface Science / Ed. by Miller R., Liggieri L. / 1st ed. CRC Press, Brill: Leiden, Boston 2009. Chapter 5. P. 137–177.
53. Zhobol S.A., Kovalchuk V.I., Makievski A.V., Kragel J., Fainerman V.B., Miller R. Determination of the dilational elasticity and viscosity from the surface tension response to harmonic area perturbations // Interfacial Rheology. 2009. V. 1. P. 38–76.
54. Линкевич Е.В., Юдина Н.В., Савельева А.В. Формирование гуминовых коллоидов в зависимости от pH среды водных растворов // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 4. С. 568–573.  
<https://doi.org/10.31857/S0044453720040093>
55. Тарасевич Ю.И., Доленко С.А., Трифонова М.Ю., Алексеенко Е.Ю. Ассоциация и коллоидно-химические свойства гуминовых кислот в водных растворах // Коллоид. журн. 2013. Т. 75. № 2. С. 230–237.  
<https://doi.org/10.7868/S0023291213020171>
56. Prado A.G.S., Pertusatti J., Nunes A.R. Aspects of protonation and deprotonation of humic acid surface on molecular conformation // J. Braz. Chem. Soc. 2011. V. 22. № 8. P. 1478–1483.  
<https://doi.org/10.1590/S0103-505320110008000>
57. Smejkalova D., Piccolo A. Aggregation and disaggregation of humic supramolecular assemblies by NMR diffusion ordered spectroscopy (DOSY-NMR) // Environ. Sci. Technol. 2008. V. 42. № 3. P. 699–706.  
<https://doi.org/10.1021/es071828p>
58. Yates L.M., Wandruszka R. Effects of pH and metals on the surface tension of aqueous humic materials // Soil Sci. Soc. Am. J. 1999. V. 63. № 6. P. 1645–1649.  
<https://doi.org/10.2136/sssaj1999.6361645x>
59. Fainerman V.B., Aksenenko E.V., Makievski A.V., Trukhin D.V., Yeganehzad S., Gochev G., Miller R. Surface tension and dilational rheology of mixed  $\beta$ -casein– $\beta$ -lacto-

- globulin aqueous solutions at the water/air interface // Food Hydrocoll. 2020. V. 106. P. 105883–105891. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.105883-105891>
60. Программа “ProteinG” // Разработчик программы Аксененко Е.В. (Eugene\_Aksenenko@ukr.net). <http://www.thomascatt.info/Scientific/adso/adso.htm>.
61. Файнерман В.Б., Миллер Р. Равновесные и динамические характеристики адсорбционных слоев белков на межфазных границах жидкость–газ: теория и эксперимент // Коллоид. журн. 2005. Т. 67. № 4. С. 437–449.
62. Fainerman V.B., Kovalchuk V.I., Aksenenko E.V., Zinkovych I.I., Makievski A.V., Nikolenko M.V., Miller R. Dilational viscoelasticity of proteins solutions in dynamic conditions // Langmuir. 2018. V. 34. № 23. P. 6678–6686. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b00631>
63. Lucassen-Reynders E.H., Fainerman V.B., Miller R. Surface dilational modulus or Gibbs’ elasticity of protein adsorption layers // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. № 26. P. 9173–9176. <https://doi.org/10.1021/jp049682t>