

УДК 544.722.1

А.Ф. Тимчук

МЕХАНІЗМ УТВОРЕННЯ КОМПЛЕКСІВ В СИСТЕМІ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНА РЕЧОВИНА–ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТ

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова

Досліджено поведінку систем, що містять поверхнево-активні речовини та поліелектроліти на прикладі катіонних поверхнево-активних речовин та поліакриламідів з різним ступенем гідролізу. Експериментально вивчено кислотно-основні, реологічні та поверхнево-активні властивості систем. Встановлено, що присутність в розчині протилежно заряджених поверхнево-активних речовин суттєво впливає на властивості поліакриламідів, в зв'язку з тим, що відбувається утворення в розчині асоціатів або полімер-колоїдних комплексів. Вивчено механізм утворення комплексів та показано, що їх утворення суттєво змінює стійкість систем та здатність їх компонентів до флокуляції та сорбції.

Ключові слова: поверхнево-активна речовина, поліелектроліт, поліакриламід, асоціат, полімер-колоїдний комплекс, гідрофобна взаємодія.

Вступ

Використання високомолекулярних сполук (ВМС) є одним зі способів інтенсифікації існуючих технологій очищення природних і стічних вод [1]. Загальновідомо, що ВМС давно і досить успішно використовують як флокулянти для оброблення вод з метою очищення від колоїдних і тонкодисперсних домішок, які складно видалити звичайними механічними методами – відстоюванням, фільтруванням та флотацією. В літературі широко надані теоретичні та експериментальні дослідження, що присвячені вивченню регулювання стійкості дисперсних систем за допомогою високомолекулярних сполук (флокулянтів) [2–3]. Області використання ВМС можна значно розширити за рахунок їх унікальних здібностей: високої ефективності дії, низь-

кої витрати, відсутності корозійних властивостей і токсичності. Високомолекулярні сполуки – поліелектроліти (ПЕ), як показують наші дослідження [4], можуть бути використані для очищення води від водорозчинних органічних домішок, що взаємодіють з ними з утворенням полімер-колоїдних комплексів, або нерозчинних сполук [5–7]. Взагалі до таких органічних домішок можна віднести аніонні, катіонні поверхнево-активні речовини (ПАР), гумінові і фульвокислоти, високомолекулярні органічні кислоти [8].

Вивчення систем, що містять поліелектроліти та поверхнево-активні речовини, викликають зацікавленість не тільки з теоретичної точки зору, але й з практичної, оскільки мають безпосереднє відношення до таких практично важ-

© А.Ф. Тимчук, 2015

ливих процесів, як сорбція, флотація та флокуляція. Фізико-хімічні параметри таких систем неоднозначні. Між молекулами ПАР та макромолекулами в водних розчинах спостерігаються різні види взаємодії [8]: електростатична, диполь-дипольна, гідрофобна, що відображується на властивостях макромолекул поліелектролітів.

Дослідження присвячені аналізу впливу катіонних поверхнево-активних речовин на колоїдно-хімічні властивості розчинів поліакриламідів та вивченню механізму утворення полімер-колоїдних комплексів, результатом чого є зміна їх агрегуючої, флокулюючої та сорбуючої дії та значне поширення областей їх використання.

Експериментальна частина

Об'єктом досліджень слугували катіонні поверхнево-активні речовини, які використовують в якості інгібіторів корозії, адгезійних присадок, емульгаторів, флотореагентів та дезінфектантів: триметилктадециламоній хлорид (ТМОДАХ), дігексадециламіна гідрохлорид (ДГДАГХ), додецилпіридиній хлорид (ДДПХ), гексадецилпіридиній хлорид (ГДПХ). Концентрація ПАР в розчині не перевищувала їх критичну концентрацію міцелоутворення.

Найбільшого поширення в практиці очищення води отримали ВМС на основі акриламідів, солей акрилових і метакрилових кислот, аміноалкілових етерів метакрилової і акрилової кислот, четвертинних амонієвих солей, поліамінів та ін. [9]. Поведінку типового поліелектроліту спостерігали на прикладі гідролізованих та негідролізованих поліакриламідів (ПАА). Використовували аніонний поліакриламід (ПАА) А930 серії АК63. Взагалі до поліелектролітів відносять полімери, в молекулі яких є групи, що володіють кислотними або лужними властивостями: $-\text{COOH}$; $-\text{SO}_2\text{OH}$; $-\text{PO}(\text{OH})_2$; $=\text{NH}$; $-\text{NR}_2$; $-\text{NR}_3\text{OH}$; $-\text{NHR}_2\text{OH}$ та залежно від характеру являють собою сильні чи слабкі кислоти та луки або їх солі [1]. Водні розчини ПАА є гомогенними однофазними системами, розчинення відбувалось повільно, відбувалося набухання та утворення однорідного розчину як результат взаємної дифузії молекул води і макромолекул. Гранічно допустима концентрація ПАА в питній воді становить 2 мг/л. [10]. Він практично не токсичний, на відміну від домішки мономера (акриламідів) в ньому, яка не повинна перевищувати 2,5 мас.% полімеру в продукті.

Поєднання у поліакриламіді карбамідних груп з карбоксильними або аміногрупами перешкоджає згортанню макромолекул в клубок і дозволяє мати розгорнуту конформацію. Співвідношенням між карбамідними і карбоксильними або аміногрупами в сополімерах акриламідів визначається їх призначення. Стабілізатори глинистих суспензій і реагенти, які зас-

тосовують для флокуляції лужних мінералізованих розчинів, повинні містити 40–60% карбоксильних груп. Полімери, в макромолекулі яких від 0,5 до 12% карбоксильних груп, в поєднанні з мінеральними коагулянтами використовують для очищення природних і стічних вод [8]. Для флокуляції негативно заряджених колоїдних частинок і зневоднення органічних осадів застосовують полімери, що містять переважно аміногрупи.

Вимірювання в'язкості розчинів виконували за допомогою скляного капілярного віскозиметра ВПЖ-4 з діаметром капіляра 0,56 мм при температурі $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$, точність вимірювання 0,1%.

Вміст іоногенних груп в полімері та рівноважну концентрацію ПАР для розрахунку ступеня зв'язування визначали за допомогою потенціометричного титрування з точністю до 0,1 рН. Потенціометричне титрування індивідуальних розчинів та їх сумішей виконували розчином NaOH за допомогою потенціометра рН – 340, в якості вимірювального використовували скляний електрод. Дослідження здійснювали при постійному перемішуванні розчинів і температурі $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Для вимірювання електричної провідності використовували кондуктометр. Поверхневий натяг водних розчинів на межі розподілу розчин–повітря вимірювали методом Вільгельмі з точністю $\pm 0,3$ мН/м.

Системи ПАР–ПЕ готували шляхом додавання різних кількостей ПАА в водні розчини ПАР, склад систем визначали як співвідношення моль ПАР до осново-моль ПАА. Цей параметр позначали величиною n . Системи витримували не менш доби для встановлення рівноваги.

Результати та їх обговорення

Дослідження кислотно-основних, реологічних та поверхнево-активних властивостей ПАА вказує на його нестійкість з часом. На рис. 1 зображено зміну рН розчинів ПАА, що відрізняються ступенем гідролізу, у процесі розчинення та витримування водних розчинів, що вказує на зсув кислотно-основної рівноваги. Це обумовлено гідролізом амідних груп та є причиною зміни реологічних і поверхнево-активних властивостей. В залежності від ступеня гідролізу ПАА мають різну поверхневу активність.

Дослідження реологічних властивостей розчинів ПАА також підтвердили нестійкість макромолекул з часом за рахунок зміни конформації. Використовуючи значення відносної та характеристичної в'язкості, рівняння Марка-Хоувінка:

$$\eta_{\text{від}} = \frac{\tau}{\tau_0}; \quad (1)$$

Вплив співвідношення компонентів на рН розчину

ТМОДАХ:ПАА	1:0,1	1:0,2	1:0,4	1:0,6	1:0,8	1:1	1:5	1:10	1:20
рН	5,9	5,8	5,8	5,7	5,4	5,0	5,0	4,2	4,2
ГДПХ : ПАА	1:0,1	1:0,2	1:0,4	1:0,6	1:0,8	1:1	1:5	1:10	1:20
рН	5,6	5,6	5,4	5,2	5,1	5,0	5,0	4,0	4,0

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} [\eta_{пр}]; \quad (2)$$

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (3)$$

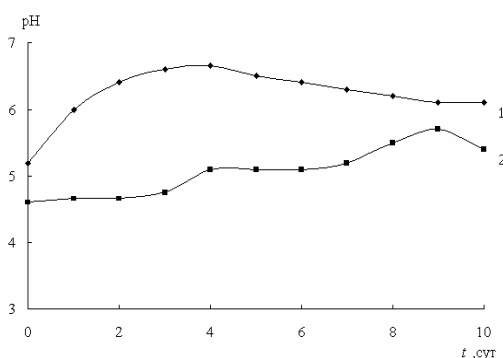


Рис. 1. Зміна рН розчинів ПАА з часом. Ступінь гідролізу ПАА: 0,5 (1); 0,2 (2)

визначали молекулярні маси, що знаходяться в межах $(4,6-9,2) \cdot 10^6$ г/моль та спостерігали зменшення відносної в'язкості протягом часу внаслідок гідролізу амідних груп вдовж ланцюга макромолекули. Значення характеристичної в'язкості для різних зразків ПАА знаходиться в межах 2,0–6,0.

У дослідженнях, що присвячені взаємодії протилежно заряджених ПАР та ПЕ в водних розчинах, використовують дві основні концепції [6–8]. Згідно з першою, макромолекули це сорбенти без визначеної міжфазової межі, які зв'язують індивідуальні молекули ПАР або міцели, в залежності від концентрації ПАР. Згідно з другою концепцією, в розчині утворюються асоціати, або молекулярні комплекси ПАР–ПЕ стехіометричного або нестехіометричного складу. Здійснені нами дослідження говорять у підтримку другої концепції. У подібних системах відбувається асоціація, що обумовлена електростатичною взаємодією іонів ПАР з протилежно зарядженим полімерним ланцюгом, завдяки чому вдовж ланцюга макромолекули концентруються поверхнево-активні катіони, концентрація ПАР за рахунок гідрофобної взаємодії може збільшуватися до критичної концентрації міцелування (ККМ) або перевищувати її та утворювати міцели.

Утворення полімер-колоїдних комплексів в розчині змінює гідродинамічні, кислотно-основні властивості компонентів, гідроліз амідних груп викликає появу додаткових активних центрів, викликає зниження рН розчину. Це спостерігали у розчинах ТМОДАХ, ДГДАГХ, ДДПХ, ГДПХ. Склад систем ПАР–ПАА характеризували параметром n , відношенням моль ПАР до осново-моль ПАА в інтервалі співвідношень від 1:0,1 до 1:20. Рівноважну концентрацію ПАР для розрахунку зв'язування ПАР макроіоном визначали потенціометричним титруванням систем ПАР–ПАА. Присутність ПАР призводить до підвищення стійкості розчинів поліакриламід, вони практично не підлягають старінню.

Зниження рН розчинів пояснюється виділенням іонів низькомолекулярної кислоти в розчин. Цей факт підтверджує також зміщення кривих потенціометричного титрування в більш кислу область (рис. 2)

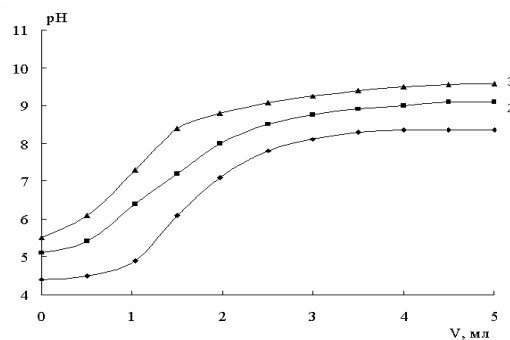


Рис. 2. Криві потенціометричного титрування систем ТМОДАХ–ПАА при співвідношенні компонентів 1:1(1); 1:10 (2); 1:20 (3)

Зв'язування ПАР макроіоном кількісно характеризували величиною θ , що є часткою іоногенних груп макроіона, які зв'язані іонами ПАР

$$\theta = \frac{C_{ПАР} - C_{ПАР}^p}{C_{ПГ}}, \quad (4)$$

де $C_{ПАР}$ – загальна концентрація ПАР в розчині; $C_{ПАР}^p$ – рівноважна концентрація ПАР; $C_{ПГ}$ – вміст іоногенних груп в полімері.

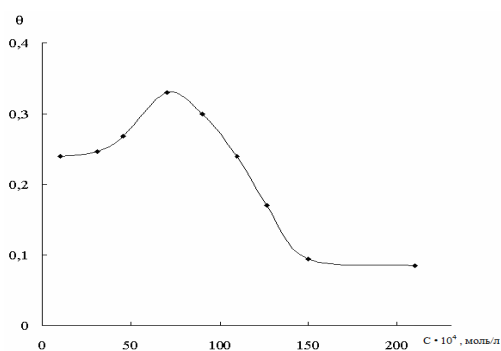


Рис. 3. Ізотерма зв'язування макроіонів ПАА з ДДПХ

Початкова область ізотерми зв'язування ПАР відповідає зв'язуванню молекул ПАР макроіоном і одночасно формуванню міцелоподібних структур в результаті гідрофобної взаємодії їх вуглеводневих радикалів. Ступінь зв'язування може досягати 60%. Зі збільшенням вмісту ПАР в системі ступінь зв'язування знижується.

Для пояснення цього факту були виконані вимірювання в'язкості та питомої електричної провідності систем ПАР–ПАА.

Таблиця 2

Вплив співвідношення компонентів на в'язкість та питому електричну провідність систем ТМОДАХ:ПАА

n	1:0,1	1:0,2	1:0,4	1:0,6	1:0,8	1:1	1:5	1:10	1:20
$\eta_{\text{від}}$	1,0	1,2	1,5	3,0	4,0	2,0	2,1	3,0	6,0
κ , мкСм/см	60	52	40	22	11	10	12	18	19

В інтервалі співвідношень близьких до стехіометричного спостерігається різке зниження питомої електричної провідності. Невеликі домішки ПАА сприяють зниженню ККМ ПАР в розчині. У тому ж інтервалі в системах ПАР–ПАА значно зменшується в'язкість з утворенням в розчині асоціатів або комплексів. Результуюча конформація забезпечує максимум гідрофобних контактів та мінімум стеричних напружень ланцюга макромолекули ПАА. Детальний аналіз деяких інших особливостей поведінки водорозчинних полімерів, які мають поверхнево-активні властивості, наведено в літературі [9–10].

За результатами віскозиметричних досліджень були розраховані середньоквадратична відстань між кінцівками ланцюгу (\bar{h}) та середньоквадратичний радіус інерції (\bar{R}), які характеризують гідродинамічні властивості систем ПАР–ПАА, за рівняннями:

$$\bar{h} = ([\eta]M / \Phi)^{1/3}, \tag{5}$$

$$\bar{R} = (\bar{h}^2 / 6)^{1/2}, \tag{6}$$

де $[\eta]$ – характеристична в'язкість; Φ – кон-

станта Флорі, яка дорівнює $2,87 \cdot 10^{21}$ моль⁻¹.

Утворення комплексів ПАР–ПЕ супроводжується згортанням клубків макромолекул, що підтверджується зниженням величин \bar{h} та \bar{R} . Відстань між кінцями ланцюга поліелектроліту знижується з 60 нм для індивідуального поліакриламиду до 23–26 нм для системи ПАР-поліелектроліт, що підтверджує зміну конформації макромолекули. Отримані дані наведені в табл. 3.

Таблиця 3

Вплив ПАР на параметри макромолекули ПАА

Система	$K \cdot 10^4$	α	$M \cdot 10^{-6}$	$\Phi \cdot 10^{-21}$, моль ⁻¹	\bar{h} , нм	\bar{R} , нм
ПАА	0,63	0,80	4,39	2,87	60	23
ПАА–ТМОДАХ	–	–	–	2,87	24	11
ПАА–ДГДАГХ	–	–	–	2,87	23	9
ПАА–ГДПХ	–	–	–	2,87	26	8

Утворення комплексів призводить до зміни флокулюючої та сорбційної дії. В досліджуваних системах відбувається зниження поверхневого натягу на межі розподілу розчин–повітря з 50–60 мН/м до 30–40 мН/м в залежності від природи ПАР у полімерному комплексі. Більш детально сорбційні властивості полімерних комплексів були розглянуті на прикладі систем алкілпіридиній хлорид–ПАА нами раніше [11], тому розглянемо седиментацію глинистих суспензій в розчинах ПАР за допомогою гідролізованих і негідролізованих поліакриламідів в діапазоні концентрацій від 3 до 100 мг/л. В залежності від дозування та основності, ПАА може виступати в якості флокулянта або стабілізатора дисперсної фази. [9], присутність ПАР змінює флокулюючу здатність ПАА. Вона визначається природою функціональних груп макромолекул ПАА, ПАР, активних центрів поверхні твердих часток і зміною конформації макромолекул в розчині. У розведених суспензіях між концентрацією дисперсної фази і оптимальною дозою ПАА, що викликає максимальну флокуляцію системи, спостерігалася прямопропорційна залежність, що пояснюється повним поглинанням доданого до дисперсії поліелектроліту і досягненням одного і того ж ступеня покриття поверхні часток. У концентрованих суспензіях ця пропорційність порушується: чим вищий вміст твердої фази, тим менша кількість полімеру, в розрахунку на одиницю маси, потрібно для досягнення даного ступеня дестабілізації. Флокулюючу дію в розбавлених суспензіях надають добавки ПАА як гідролізованого, також негідролізованого в кількості від 3 до 50 мг/л. Добавка гідролізованого ПАА в кількості 48 мг/л призводить до різкої втрати седиментаційної стійкості системи протягом 2–3 с. Механізм дії поліелектроліту полягає в тому, що амідні групи

ПАА утворюють водневі зв'язки з поверхневими гідроксильними групами глинистих часток, в результаті чого відбувається зв'язування часток з утворенням більших агрегатів. Негідролізований поліакридамід надає флокулюючу дію на дисперсію як неіонний флокулянт. Адсорбується на кількох частинках, агрегує їх за механізмом «мосточкоутворення» [12]. При високих концентраціях ПАА (вище 50 мг/л) має місце зменшення швидкості освітлення суспензії. Це пояснюється тим, що при високих концентраціях ПАА утворюються пухкі за структурою флокули, що руйнуються при седиментації. В розчинах ПАР дія ПАА на швидкість освітлення глинистої суспензії посилюється. Збільшення концентрації ПАР прискорює седиментацію. Як правило, вважають, що молекули ПАР гідрофобізують поверхню часток глини в результаті поверхневої сорбції, однак не виключено часткове зв'язування макроаніона катіонами ПАР з подальшою зміною конформації і утворенням агрегатів, що підтверджує збільшення найбільш вірогідного радіуса часток (рис. 4).

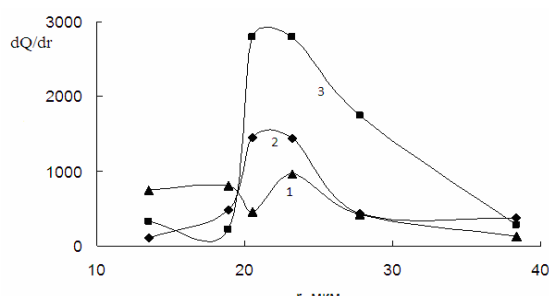


Рис. 4. Диференційні криві розподілу за розміром часток глинистих мінералів у дистильованій воді (1); в розчині ПАА (2); в розчині, що містить ПАА та ТМОДАХ (3)

Таким чином, процес утворення полімерних комплексів в системах ПАВ–ПЕ призводить до зміни їх кислотно-основних, реологічних і поверхнево-активних властивостей, що має позитивний вплив на їх флокулюючу та сорбційну здатність.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Вейцер Ю.И., Милиц Д.М. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки воды. – М.: Стройиздат, 1984. – 189 с.
2. Баран А.А. Полимерсодержащие дисперсные системы. – К.: Наукова думка, 1986. – 204 с.
3. Рулев Н.Н., Королев В.Я., Донцова Т.А. Физико-химическая микрогидродинамика ультрадисперсных систем. В кн: Коллоидно-химические основы нанонауки / Под ред. А.П. Шпака, З.Р. Ульберг. – К.: Академперіодика, 2005. – 446 с. – С.169-195.

4. Тымчук А.Ф. Использование полиэлектролита для выделения катионных ПАВ флотационным методом // Вопр. химии и хим. технологии. – 2003. – № 4. – С.167-169.

5. Тугай А., Загордонський В. Потенціометричне дослідження взаємодії між поліметакриловою кислотою та поліетиленгліколем у водному середовищі // Вісник Львів. ун-ту. Сер. Хімія. – 2005. – Вип.46. – С.257-263.

6. Мусабеков К.Б., Абилов Ж.А., Самсонов Г.В. Взаимодействие синтетических полиэлектролитов с поверхностно-активными веществами // Коллоидн. журн. – 1978. – Т.40. – № 4. – С.694-699.

7. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution* / K. Holmberd, B. Jonson, B. Kronberg, B. Lindman. – New York, 2004. – 250 p.

8. Барань Ш. Взаимодействие высокомолекулярных флокулянтов с ионогенными поверхностно-активными веществами // Коллоидн. журн. – 2002. – Т.64. – № 5. – С.591-595.

9. Мягченков, В.А., Проскурина В.Е. Сополимеры акриламида с функцией флокулянтов. – Казань: Казанский гос. технол. ун-т, 2011. – 294 с.

10. Гандурина Л.В. Очистка сточных вод с применением синтетических флокулянтов. – М.: ДАР/ВОДГЕО, 2007. – 198 с.

11. Стрельцова Е.А., Тымчук А.Ф., Пузырева И.В. Адсорбция и мицеллообразование хлоридов алкилпиридиния в присутствии полиакриламида / Укр. хим. журн. – 2008. – Т.74. – № 5,6. – С.80-84.

12. Тымчук А.Ф. Изучение коллоидно-химических свойств дисперсий глинистых минералов // Вестник ОНУ. Сер. Химия. – 2011. – Т.16. – Вып.4. – С.57-64.

Надійшла до редакції 25.04.2015

THE MECHANISM OF COMPLEXES FORMATION IN THE SYSTEM «SURFACTANT–POLYELECTROLYTE»

A.F. Tymchuk

Odessa I.I. Mechnikov National University, Odessa, Ukraine

It was examined the behavior of the systems which contain simultaneously surfactants and polyelectrolytes. Anionic polyacrylamide was chosen as a high-molecular compound because of its wide application for natural and waste water treatment when removing colloidal and finely dispersed impurities. Depending on hydrolysis degree, polyacrylamide shows various surface activity and stability. This is due to the hydrolysis of amide groups. The presence of charged surfactants in a solution significantly affects the properties of the polyacrylamide. These changes are associated with the formation of associates or polymer-colloid complexes. The binding of surfactant molecules with macro-ion occurs simultaneously with the formation of micellar structures as a result of hydrophobic interaction of their hydrocarbon radicals. The degree of binding can reach 60%. In the range of ratios which are close to stoichiometric ones, an abrupt decrease in the electrical conductivity and a decrease in the viscosity can be observed. The complexes formation leads to a change in the flocculating and sorptive actions. The surface tension at the phase boundary «solution-air» diminishes up to 30–40 mN/m in the systems under study; these changes depend on the nature of the surfactant in the polymeric complex.

Keywords: surfactant; polyelectrolyte; polyacrylamide; associate; polymer-colloid complex; hydrophobic interaction.

REFERENCES

1. Veytser U.I., Mints D.M., *Vysokomolekularnye flokulanty v protsessakh ochistki vody* [Macromolecular flocculants in waste water treatment]. Stroyizdat, Moscow, 1984. 189 p. (in Russian).
2. Baran A.A., *Polimersodergashchie sistemy* [Disperse systems containing polymers]. Naukova dumka, Kiev, 1986. 204 p. (in Russian).
3. Shpak A.P., Ulberg Z.R., *Kolloidno-khimicheskie osnovy nanonauki* [Colloid-chemical fundamentals of nanoscience]. Akadempriodika, Kiev, 2005. 446 p. (in Russian).
4. Tymchuk A.F. Ispolzovanie polielektrolita dlya vydeniya kationnykh PAV flotatsionnym metodom [The use of polyelectrolyte to remove cationic surfactants by flotation method]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2003, vol. 4, pp. 167-169. (in Russian).
5. Tugay A., Zakordonckiy V. Potentsiometrichni doslidzhenya vzaemodii mizh polimetakrilivoyu kislotoyu ta polietilenglikolem u vodnomu seredovishchi [Potentiometric studies of interaction between polymethacrylic acid and polyethyleneglycol in aqueous media]. *Vestnik Lviv University. Ser. Khimiya.*, 2005, no. 46, pp. 257-263. (in Ukrainian).
6. Musabekov K.B., Abilov Z.A., Samsonov G.V. Vzaimodeystvie polielektrolitov s sinteticheskimi PAV. [The interaction of polyelectrolytes with synthetic surfactants]. *Kolloidnyi Zhurnal*, 1978, vol. 40, no. 4, pp. 694-699. (in Russian).
7. Holmberg K., Johnson B., Kronberg B., Lindman B., *Surfactants and polymers in aqueous solution*. John Wiley & Sons, New York, 2004. 250 p.
8. Baran S. Vzaimodeystvie visokomolekulyarnykh flokulyantov s ionogennymi poverkhnostno-aktivnymi veshchestvami [Interaction of high-flocculants with ionic surfactants]. *Kolloidnyi Zhurnal*, 2002, vol. 64, no. 5, pp. 591-595. (in Russian).
9. Myagchenkov V.A., Proskurina V.E., *Sopolimery akrilamida s funktsiyey flokulyanta* [Copolymers of acrylamide as flocculants]. Kazan. Tech. University, Kazan, 2011. 294 p. (in Russian).
10. Gandurina L.V., *Ochistka stochnykh vod s primeneniem sinteticheskikh flokulyantov* [Wastewater treatment using synthetic flocculants]. DAR/VODGEO, Moscow, 2007. 198 p. (in Russian).
11. Streltsova E.A., Tymchuk A.F., Puzyreva I.V. Adsorbtsiya i mitselobrazovaniye khloridov alkilpiridinia v prisutstvii poliakrilamida [Adsorption and micelle formation of chlorides alkylpyridinium in the presence of polyacrylamide]. *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal*, 2008, vol. 74, no. 5-6, pp. 80-84. (in Russian).
12. Tymchuk A.F. Izuchenie kolloidno-khimicheskikh svoystv dispersiy glinistykh mineralov [The study of colloidal dispersions and chemical properties of clay minerals]. *Vestnik ONU. Khimiya*, 2011, vol. 16, no. 4, pp. 57-64. (in Russian).