Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 11

ТВЕРЬ 2019

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. – Вып. 11. – 680 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2019

© Тверской государственнй университет, 2019

УДК 544.72:541.183 + 547.992

Оригинальная статья

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ДИЛАТАЦИОННОЙ РЕОЛОГИИ ДЛЯ АНАЛИЗА СВОЙСТВ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ

С.Л. Хилько, М.И. Рогатко, Р.А. Макарова, Р.Г. Семенова

ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»

83114, Украина, Донецк, ул. Р. Люксембург, 70

sv-hilko@yandex.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.249

Аннотация. Исследованы закономерности формирования межфазных слоев наноразмерных природных полиэлектролитов на основе гуминовых веществ и их комплексов с катионным поверхностно-активным веществом. Показано, что применение метода дилатационной реологии позволяет объяснять особенности поведения таких систем на границе раздела жидкость-газ.

Ключевые слова: дилатационная реология, межфазные слои, наноразмерные системы, природные полиэлектролиты, соли гуминовых веществ, комплексы ПАВ-полиэлектролит.

1. Введение и методика эксперимента

Реологические характеристики поверхности являются важными при исследовании свойств межфазных слоев поверхностно-активных веществ (ПАВ), включая белки, поверхностно-активные полимеры, смеси ПАВ, поверхностно-активные супрамолекулярные системы [1]. Межфазные слои обычно самопроизвольно организуются на границах раздела фаз в результате адсорбции ПАВ из растворов или могут искусственно формироваться путем нанесения пленки нерастворимого ПАВ на поверхность жидкой фазы. Толщина межфазных слоев не превышает нескольких десятков нанометров, поэтому их относят к двумерным системам. Сопоставление реологических характеристик межфазных слоев с их составом и внутренним строением предопределяет выбор и оптимизацию их состава для различных практических применений. Межфазные слои ПАВ характеризуются механическими свойствами – упругостью и вязкостью. Эти свойства обусловлены способностью молекул ПАВ взаимодействовать друг с другом и образовывать наноразмерные структурированные адсорбционные слои.

В основе одного из методов определения реологических характеристик межфазного слоя лежат измерения динамического натяжения при осцилляциях капли растворов ПАВ с некоторой частотой и амплитудой. Принцип метода вискозиметрии капли состоит в точном определении формы капли и описании ее уравнением капиллярности Гаусса-Лапласа (см. рис. 1). Принцип метода описан в [2, 3]. После достижения адсорбционного равновесия площадь капли A подвергается периодической синусоидальной деформации (осцилляции) малой амплитуды $\Delta A/A = \pm(5-7)\%$ с частотами в диапазоне $f = 0,005-0,2$ Гц или при варьировании амплитуды осцилляции капли в диапазоне от 3% до 18%

при выбранной постоянной частоте. При этом непрерывно фиксируется поверхностное натяжение и рассчитываются комплексный модуль вязкоупругости $|E|$ и фазовый угол ϕ , который определяет запаздывание между изменениями площади поверхности капли и поверхностным натяжением. Дилатационный модуль упругости E_r отражает накопление энергии, а дилатационный модуль вязкости E_i отражает потери энергии в поверхностном слое [4]. Эти величины связаны с процессами адсорбции↔десорбции ПАВ в поверхностном слое при наложении деформации растяжение↔сжатие [5].

Рис. 1. Общая схема измерений вязко-упругих свойств межфазного слоя по методу осциллирующей капли: 1 – измерительная ячейка, 2 – видеокамера, 3 – источник света, 4 – дозирующее устройство, 5 – компьютер. Капля (а) и ее координаты (б).

При малой амплитуде ΔA гармонических осцилляций поверхности с угловой частотой $\omega = 2\pi f$ и $\Delta A = \Delta \bar{A} \exp(i2\pi ft)$ выражения для дилатационного модуля вязкоупругости имеют вид [4, 5]:

$$|E| = \frac{\Delta\gamma}{\Delta A / A_0} = \frac{d\gamma}{d \ln A}, \quad |E| = E_r + iE_i,$$

где A_0 – начальная площадь поверхности капли, $\Delta\gamma$ – изменение поверхностного натяжения при осцилляции капли.

Выражения для модуля вязкоупругости и фазового угла имеют вид:

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

В этой работе рассмотрены возможности применения метода дилатационной реологии для анализа особенностей формирования

поверхностных слоев наноразмерных природных полиэлектролитов на основе гуминовых веществ и их комплексов с катионным ПАВ. Интерес к таким системам определяется потребностями как фундаментальной, так и прикладной науки. Эти вещества широко применяются в различных областях химической технологии, биотехнологии, медицины, охраны окружающей среды и т.д.

2. Природные полиэлектролиты на основе гуминовых веществ

Гуминовые кислоты (ГК) экстрагированы из бурого угля при температуре 100 °С (ГК₁₀₀) и 20 °С (ГК₂₀). Из образца ГК₁₀₀ выделяли гиматомелановые кислоты (ГМК) однократной экстракцией этиловым спиртом при соотношении твердой и жидкой фаз соответственно 1:10 при 20 °С и температуре кипения спирта – 80 °С. При этом получали образцы гиматомелановых кислот: ГМК₈₀ из ГК₁₀₀ (ГМК₈₀₋₁₀₀) и ГМК₂₀ из ГК₁₀₀ (ГМК₂₀₋₁₀₀).

Экспериментальная зависимость модуля вязкоупругости гумата натрия (ГК₂₀) от поверхностного давления $\Pi = \gamma_0 - \gamma$, где γ_0 – поверхностное натяжение растворителя, γ – поверхностное натяжение раствора ПАВ) при частоте осцилляций 0,1 Гц представлена на рис. 2. Там же показана рассчитанная зависимость предельного модуля упругости E_0 для монослойной (см. рис 2 кривая 1) и бислойной адсорбции (см. рис 2 кривая 2). Аналогичный прием был использован в работах [6] для некоторых белков. Видно, что модель бислойной адсорбции лучше описывает экспериментальные данные и (в отличие от монослойной) отражает экстремальный ход зависимости $|E| = f(\Pi)$. Эти же зависимости для полиэлектролитов белковой природы, β – казеина и β – лактоглобулина, при частоте осцилляций 0,1 Гц получены методом формы осциллирующей капли [6, 7] и приведены на рис. 2.

Зависимости модуля вязкоупругости от концентрации двух фракций солей гиматомелановых кислот приведены на рис. 3. При высоких концентрациях растворы полиэлектролитов способны образовывать бислои (или полислои) на жидких границах раздела фаз. Для описания функции $|E| = f(C_{ГМК})$ была использована модель двумерного раствора для полимолекулярной адсорбции на границе раздела жидкость-газ [6, 8] с использованием расчетных программ [9]. В дальнейшем аппроксимация экспериментальных зависимостей $|E| = f(C_{ГМК})$ показала хорошее соответствие экспериментальных и расчетных данных для фракции ГМК₈₀₋₁₀₀ при бимолекулярной адсорбции полиэлектролита (см. рис. 3 а). Для фракции ГМК₂₀₋₁₀₀ согласие экспериментальных и

расчетных данных получено при тримолекулярной адсорбции (см. рис. 3 б).

Рис. 2. Изменение модуля вязкоупругости $|E|$ от поверхностного давления Π для гумата натрия: 1 – по данным настоящей работы, 2 – для β -казеина, 3 – β -лактоглобулина [14] при $f = 0,1$ Гц. Кривые 1 и 2 – рассчитанные зависимости предельного (высокочастотного) модуля упругости E_0 растворов гумата натрия для: 1 – монослойной адсорбции, 2 – бислойной адсорбции. Сплошные кривые – экспериментальные зависимости.

Рис. 3. Аппроксимация экспериментальных зависимостей $|E| = f(C_{ГМК})$ уравнениями модели реального двумерного раствора для адсорбции полиэлектролитов ($f = 0,1$ Гц): а – фракция ГМК₈₀₋₁₀₀, б – фракция ГМК₂₀₋₁₀₀. Здесь 1 – экспериментальные данные, 2 – мономолекулярная адсорбция, 3 – бимолекулярная адсорбция, 4 – тримолекулярная адсорбция.

Максимальные значения модуля вязкоупругости, полученные экспериментально для солей гуминовых кислот и фракции ГМК₈₀₋₁₀₀, сопоставимы со значениями $|E|$ для альбумина [10] (см. Таблицу 1). Величина $|E|$ для фракции гиматомелановых кислот ГМК₂₀₋₁₀₀ значительно выше по сравнению с фракциями ГМК и ГК и приведенными в качестве примеров белковыми полиэлектролитами. Высокие значения модуля вязкоупругости для фракции гиматомелановых кислот ГМК₂₀₋₁₀₀ могут быть связаны, прежде всего, с образованием тримолекулярного адсорбционного слоя полиэлектролита на границе раздела жидкость – газ, более низкой средней молекулярной массой (см. Таблицу 2). Кроме того отличия могут быть связаны со структурными особенностями макромолекул ГМК₂₀₋₁₀₀. Макромолекулы гуминовых соединений содержат конденсированные ароматические фрагменты и алифатические цепи разной длины и разветвленности. Соотношение между ароматической и алифатической частями в макромолекулах гуминовых соединений определяют как отношение коэффициентов поглощения при 465 нм и 665 нм, E_{465} / E_{665} [12, 13]. Низкие значения отношения E_{465} / E_{665} указывают на превалирование конденсированных ароматических фрагментов, а высокие величины этого отношения означают преобладание алифатических фрагментов в структуре макромолекул гуминовых веществ. Для фракции ГМК₂₀₋₁₀₀ наблюдается наибольшее значение отношения E_{465} / E_{665} , что указывает на более выраженную алифатическую составляющую их макромолекул. Кроме того, фракция ГМК₂₀₋₁₀₀ содержит больше карбоксильных групп по сравнению с другими фракциями ГМК и ГК (см. Таблицу 2).

Таблица 1. Максимальные значения реологических характеристик поверхностных слоев природных полиэлектролитов

Полиэлектролит	$ E $, мН/м	E_r , мН/м	E_i , мН/м	ϕ , град.
ГК ₁₀₀	55	54	6	7
ГМК ₈₀₋₁₀₀	60	59	9	11
ГМК ₂₀₋₁₀₀	117	115	18	9
Альбумин [10]	70	68	10	0
β – казеин [11]	10	9	3	0,3

Адсорбционные слои солей гуминовых веществ можно относить к упругим поверхностным пленкам. Высокие значения модуля вязкоупругости поверхностных пленок характеризует высокую степень их упорядоченности и организованности, а также развитую способность к межмолекулярным взаимодействиям. Низкие значения фазового угла указывают на то, что при деформировании капли процесс десорбции протекает очень медленно, т.е. приповерхностный слой не выражен. Из

данных Таблицы 1 следует, что такое же поведение характерно и для белков.

Таблица 2. Характеристики фракций гуминовой и гиматомелановых кислот

Образец	E_{465} / E_{665} ¹	$[-COOH]$ ² , мг-экв/г	$[-OH]$ ² , мг-экв/г	$\bar{M}$ ³
ГК ₁₀₀	5,92	2,8	2,4	16000
ГМК ₈₀₋₁₀₀	8,50	2,4	3,2	12000
ГМК ₂₀₋₁₀₀	12,13	3,2	2,8	5000

¹ Электронные спектры поглощения записаны на спектрофотометре Genesys 10 SUV, Thermo Electron Corp.

² Количество функциональных групп определено, согласно [14].

³ Величины средней молекулярной массы $\bar{M}$ определены, согласно [15, 16].

3. Комплексы ПАВ-полиэлектrolит

Благодаря наличию активных кислых групп ($-COOH$ и $-OH$) в макромолекулах, гуминовые кислоты способны связывать катионные ПАВ (КПАВ) с образованием комплексов [17, 18]. Положительно заряженные ионы КПАВ образуют стабильные ионные пары с макроанионом гумата натрия (ГН). Образование комплексов различного состава может оказывать существенное влияние на их адсорбционные характеристики [19, 20].

В работе рассмотрены особенности реологического поведения комплексов, образованных солью гуминовой кислоты (ГК₂₀) и цетилтриметиламмоний бромидом (ЦТАБ). Как следует из рис. 4, с ростом концентрации ЦТАБ до C_1 поверхностная упругость E_r возрастает, а модуль вязкости E_i практически не изменяется. Это может быть связано с образованием высокоупорядоченной структуры адсорбционного слоя и возможностью образования комплексов оптимального состава $R-COO^- - ЦТАБ^+$.

Рис. 4. Изменение модуля упругости E_r (1) и модуля вязкости E_i (2) ($f = 0,1$ Гц) смесей ГН-ЦТАБ в зависимости от концентрации ЦТАБ.

При $C_{\text{ЦТАБ}}$ от C_1 до C_2 величина E_r снижается, а E_i возрастает, т.е. поверхностный слой становится вязкоупругим. Это указывает на разупорядочивание структуры адсорбционного слоя и может быть связано с образованием и распадом комплексов ГН-ЦТАБ разной конфигурации. Область концентраций ЦТАБ от C_2 до C_3 характеризуется уменьшением величин E_r и E_i , что может быть вызвано деградацией адсорбционного слоя.

4. Заключение

Методом дилатационной реологии и расчетных программ, разработанных к условиям этого метода, показано, что модель бислойной адсорбции лучше описывает экспериментальные данные для гумата натрия и, в отличие от монослойной модели, отражает экстремальный ход зависимости $|E| = f(\Pi)$. Выявлена фракция гиматомелановых кислот ГМК₂₀₋₁₀₀, которая характеризуется аномально высокими значениями модулей вязкоупругости и упругости. В рамках модели полимолекулярной адсорбции полиэлектролитов зависимость $|E| = f(C_{\text{ГМК}})$ для этой фракции ГМК подчиняется уравнению тримолекулярной адсорбции на границе раздела жидкость-газ. Сопоставление зависимостей $E_r, E_i = f(C_{\text{ГМК}})$ для смесей гумата натрия и катионного ПАВ (ЦТАБ) позволяет предполагать особенности поведения образующихся поверхностных комплексов.

Библиографический список:

1. **Русанов, А.И.** Межфазная тензиометрия / А.И. Русанов, В.А. Прохоров. – СПб: Химия, 1994. – 400 с.
2. **Moebius, D.** Novel methods to study interfacial layers / D. Moebius, R. Miller // In: Studies in Interface Science. – 1st ed. – Elsevier Science, 2001. – V. 11. – 532 p.
3. **Zholob, S.A.** Optimisation of calculation methods for determination of surface tensions by drop profile analysis tensiometry / S.A. Zholob, A.V. Makievski, R. Miller, V.B. Fainerman // Advances in Colloid and Interface Science. – 2007. – V. 134-135. – P. 322-329.
4. **Ravera, F.** Rheology of surfactant adsorption layers / F. Ravera, L. Liggieri // Interfacial Rheology. In: Progress in Colloid and Interface Science; ed. by R. Miller, L. Liggieri. – 1st ed. – CRC Press, Brill: Leiden, Boston 2009. – Chapter 5. – P. 137-177.
5. **Kovalchuk, V.I.** Dilational rheology of adsorbed surfactant layers—role of the intrinsic two-dimensional compressibility / V.I. Kovalchuk, R. Miller, V.B. Fainerman, G. Loglio // Advances in Colloid and Interface Science. – 2005. – V. 114-115. – P. 303-312.
6. **Файнерман, В.Б.** Равновесные и динамические характеристики адсорбционных слоев белков на межфазных границах жидкость-газ: теория и эксперимент / В.Б. Файнерман, R. Miller // Коллоидный журнал. – 2005. – Т. 67. – № 4. – С. 437-449.
7. **Benjamins, J.** Compression/expansion rheology of oil/water interfaces with adsorbed proteins. Comparison with the air/water surface / J. Benjamins, J. Lyklema, E.H. Lucassen-Reynders // Langmuir. – 2006. – V. 22. – I. 14. – P. 6181-6188.

8. **Fainerman, V.B.** Description of the adsorption behaviour of proteins at water/fluid interfaces in the framework of a two-dimensional solution model / V.B. Fainerman, E.H. Lucassen-Reynders, R. Miller // *Advances in Colloid and Interface Science.* – 2003. – V. 106. – I. 1-3. – P. 237-259.
9. Sinterface. Measurement, imaging, automation. – Режим доступа: [www.url: http://www.sinterface.com](http://www.sinterface.com). – 13.08.2019.
10. **Pezenec, S.** The protein net electric charge determines the surface rheological properties of ovalbumin adsorbed at the air-water interface / S. Pezenec, F. Gauthier, C. Alonso, et al. // *Food Hydrocolloids.* – 2000. – V. 14. – I. 5. – P. 463-472.
11. **Noskov, B.A.** Dynamic surface elasticity of β -casein solutions during adsorption / B.A. Noskov, A.V. Latnikova, S.-Y. Lin, et al. // *The Journal of Physical Chemistry C.* – 2007. – V. 111. – I. 45. – P. 16895-16901.
12. **Ширшова, Л.Т.** Использование диаграмм оптических параметров для исследования гуминовых веществ многолетнемерзлых отложений / Л.Т. Ширшова, Д.А. Гиличинский, Н.В. Остроумова, А.М. Ермолаев // *Криосфера Земли.* – 2017. – Т. XXI. – № 2. – С. 70-79.
13. **Naidja, A.** Fourier Transform infrared, UV-visible, and X-ray diffraction analyses of organic matter in humin, humic acid, and fulvic acid fraction in soil exposed to elevated CO_2 and N fertilization / A. Naidja, P.M. Huang, D.W. Anderson, C. Van Kessel // *Applied spectroscopy.* – 2002. – V. 56. – I. 3. – P. 318-324.
14. **Хилько, С.Л.** Потенциометрическое титрование гуминовых кислот / С.Л. Хилько, А.И. Ковтун, В.И. Рыбаченко // *Химия твердого топлива.* – 2011. – № 5. – С. 50-62.
15. **Сивакова, Л.Г.** Физико-химические свойства гуминовых веществ торфа и бурого угля / Л.Г. Сивакова, Н.П. Лесникова, Н.М. Ким, Г.М. Ротова // *Химия твердого топлива.* – 2011. – № 1. – С. 3-8.
16. **Kawahigashi, M.** Size and shape of soil humic acids estimated by viscosity and molecular weight / M. Kawahigashi, H. Sumida, K. Yamamoto // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 2005. – V. 284. – I. 2. – P. 463-469.
17. **Sheng, G.-P.** Quantification of the interactions between a cationic dye and humic substances in aqueous solutions / G.-P. Sheng, M.-L. Zhang, H.-Q. Yu // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 2009. – V. 331. – I. 1. – P. 15-20.
18. **Yee, M.M.** Thermodynamic studies of dodecylpyridinium ion binding to humic acid and effect of solution parameters on their binding / M.M. Yee, T. Miyajima, N. Takisawa // *Colloid and surfaces A. Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2007. – V. 295. – I. 1-3. – P. 61-66.
19. **Fainerman, V.B.** Adsorption from mixed ionic surfactant/protein solutions: analysis of ion binding / V.B. Fainerman, S.A. Zholob, M.E. Leser, et al // *The Journal of Physical Chemistry B.* – 2004. – V. 108. – I. 43. – P. 16780-16785.
20. **Shang, Ch.** Investigation of humate-cetyltrimethylammonium. complexes by small-angle X-ray scattering / Ch. Shang, J.A. Rice // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 2007. – V. 305. – I. 1. – P. 57-61.

References:

1. **Rusanov, A.I.** Interfacial tensiometry / A.I. Rusanov, V.A. Prokhorov. – SPb: Khimiya, 1994. – 400 p. (In Russian).
2. **Moebius, D.** Novel methods to study interfacial layers / D. Moebius, R. Miller // In: *Studies in Interface Science.* – 1st ed. – Elsevier Science, 2001. – V. 11. – 532 p.

3. **Zholob, S.A.** Optimisation of calculation methods for determination of surface tensions by drop profile analysis tensiometry / S.A. Zholob, A.V. Makievski, R. Miller, V.B. Fainerman // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2007. – V. 134-135. – P. 322-329.
4. **Ravera, F.** Rheology of surfactant adsorption layers / F. Ravera, L. Liggieri // *Interfacial Rheology*. In: *Progress in Colloid and Interface Science*; ed. by R. Miller, L. Liggieri. – 1st ed. – CRC Press, Brill: Leiden, Boston 2009. – Chapter 5. – P. 137-177.
5. **Kovalchuk, V.I.** Dilational rheology of adsorbed surfactant layers–role of the intrinsic two-dimensional compressibility / V.I. Kovalchuk, R. Miller, V.B. Fainerman, G. Loglio // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2005. – V. 114-115. – P. 303-312.
6. **Fainerman, V.B.** Equilibrium and dynamic characteristics of protein adsorption layers at gas-liquid interfaces: Theoretical and experimental data / V.B. Fainerman, R. Miller // *Colloid Journal*. – 2005. – V. 67. – I. 4. – P. 393-404.
7. **Benjamins, J.** Compression/expansion rheology of oil/water interfaces with adsorbed proteins. Comparison with the air/water surface / J. Benjamins, J. Lyklema, E.H. Lucassen-Reynders // *Langmuir*. – 2006. – V. 22. – I. 14. – P. 6181-6188.
8. **Fainerman, V.B.** Description of the adsorption behaviour of proteins at water/fluid interfaces in the framework of a two-dimensional solution model / V.B. Fainerman, E.H. Lucassen-Reynders, R. Miller // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2003. – V. 106. – I. 1-3. – P. 237-259.
9. Sinterface. Measurement, imaging, automation. – Access mode: [www.url: http://www.sinterface.com](http://www.sinterface.com). – 13.08.2019.
10. **Pezennec, S.** The protein net electric charge determines the surface rheological properties of ovalbumin adsorbed at the air-water interface / S. Pezennec, F. Gauthier, C. Alonso, et al. // *Food Hydrocolloids*. – 2000. – V. 14. – I. 5. – P. 463-472.
11. **Noskov, B.A.** Dynamic surface elasticity of β -casein solutions during adsorption / B.A. Noskov, A.V. Latnikova, S.-Y. Lin, et al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – V. 111. – I. 45. – P. 16895-16901.
12. **Shirshova, L.T.** Investigation of humic substances from permafrost sediments using diagrams of optical parameters / L.T. Shirshova, D.A. Gilichinsky, N.V. Ostroumova, A.M. Yermolayev // *Earth's Cryosphere*. – 2017. – V. 21. – I. 2. – P. 62-71.
13. **Naidja, A.** Fourier Transform infrared, UV-visible, and X-ray diffraction analyses of organic matter in humin, humic acid, and fulvic acid fraction in soil exposed to elevated CO_2 and N fertilization / A. Naidja, P.M. Huang, D.W. Anderson, C. Van Kessel // *Applied spectroscopy*. – 2002. – V. 56. – I. 3. – P. 318-324.
14. **Khil'ko, S.L.** Potentiometric titration of humic acids / S.L. Khil'ko, A.I. Kovtun, V.I. Rybachenko // *Solid Fuel Chemistry*. – 2011. – V. 45. – I. 5. – P. 337-348.
15. **Sivakova, L.G.** Physicochemical properties of the humic substances of peat and brown coal / L.G. Sivakova, N.P. Lesnikova, N.M. Kim, G.M. Rotova // *Solid Fuel Chemistry*. – 2011. V. 45. – I. 1. – P. 1-6.
16. **Kawahigashi, M.** Size and shape of soil humic acids estimated by viscosity and molecular weight / M. Kawahigashi, H. Sumida, K. Yamamoto // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2005. – V. 284. – I. 2. – P. 463-469.
17. **Sheng, G.-P.** Quantification of the interactions between a cationic dye and humic substances in aqueous solutions / G.-P. Sheng, M.-L. Zhang, H.-Q. Yu // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2009. – V. 331. – I. 1. – P. 15-20.
18. **Yee, M.M.** Thermodynamic studies of dodecylpyridinium ion binding to humic acid and effect of solution parameters on their binding / M.M. Yee, T. Miyajima, N. Takisawa //

Colloid and surfaces A. Physicochemical and Engineering Aspects. – 2007. – V. 295. – I. 1-3. – P. 61-66.

19. **Fainerman, V.B.** Adsorption from mixed ionic surfactant/protein solutions: analysis of ion binding / V.B. Fainerman, S.A. Zholob, M.E. Leser, et al // The Journal of Physical Chemistry B. – 2004. – V. 108. – I. 43. – P. 16780-16785.

20. **Shang, Ch.** Investigation of humate-cetyltrimethylammonium. complexes by small-angle X-ray scattering / Ch. Shang, J.A. Rice // Journal of Colloid and Interface Science. – 2007. – V. 305. – I. 1. – P. 57-61.

Original paper

**USING THE DILATATIONAL RHEOLOGY METHOD
FOR ANALYSIS OF NANOSIZED SYSTEMS**

S.L. Khil'ko, M.I. Rogatko, R.A. Makarova, R.G. Semenova

*Public Institution «L.M.Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry», Donetsk,
Ukraine*

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.249

Abstract. The regularities of the formation of interfacial layers of nanosized natural polyelectrolytes based on humic substances and their complexes with cationic surfactants are investigated. It is shown that application of the dilatation rheology method makes it possible to explain the behavior of such systems at the liquid-gas interface.

Keywords: dilatation rheology, interphase layers, nanosized systems, natural polyelectrolytes, salts of humic substances, surfactant-polyelectrolyte complexes.

Хилько Светлана Леонидовна – к.х.н., старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник отдела радикальных исследований ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»

Рогатко Марина Игоревна – аспирант, ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»

Мakarova Раиса Александровна – к.х.н., старший научный сотрудник отдела радикальных исследований ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»

Семенова Римма Григорьевна – к.х.н., старший научный сотрудник отдела радикальных исследований ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»

Svetlana L. Khil'ko – Ph. D., Senior Researcher, Leading Researcher of the Department of Radical Research, Public Institution «L.M.Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry»

Marina I. Rogatko – postgraduate student, Public Institution «L.M.Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry»

Raisa A. Makarova – Ph. D., Senior Researcher of the Department of Radical Research, Public Institution «L.M.Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry»

Rimma G. Semenova – Ph. D., Senior Researcher of the Department of Radical Research, Public Institution «L.M.Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry»

Поступила в редакцию/received: 19.09.2019; после рецензирования/revise: 28.10.2019; принята/accepted 11.11.2019.