

УДК 662.73:547.992:533.582

КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АМИНИРОВАННЫХ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

© 2023 г. Е. П. Василец^{1,*}, А. Х. Жакина^{1,**}, О. В. Арнт^{1,***}, А. Альжанкызы^{1,****}, Т. С. Животова^{1,*****}, А. М. Газалиев^{1,*****}, З. М. Муддахметов^{1,*****}

¹ТОО “Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан”, 100008 Караганда, Казахстан

*e-mail: vassilets88@mail.ru

**e-mail: alzhakina@mail.ru

***e-mail: oxana230590@mail.ru

****e-mail: arailym_aljan@mail.ru

*****e-mail: zhhs2004@mail.ru

*****e-mail: iosu.rk@mail.ru

Поступила в редакцию 31.12.2022 г.

После доработки 03.03.2023 г.

Принята к публикации 30.03.2023 г.

С использованием метода молекулярного импринтинга получены композитные материалы на основе аминокислотных гуминовых кислот с внедрением углеродных нанотрубок, способные к молекулярному распознаванию и селективному связыванию целевого металла, исследованы их состав и физико-химические свойства.

Ключевые слова: композитные материалы, гуминовые кислоты, функционализация, сорбент, сорбция

DOI: 10.31857/S0023117723040114, EDN: OMZWCN

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одной из актуальных тем для исследователей являются сорбенты с молекулярными отпечатками, способные распознавать и селективно сорбировать определенные ионы. Особое внимание привлекают природные полимерные сорбенты, с высокой селективностью распознающие целевые молекулы или ионы [1–4]. Потенциальная область их применения чрезвычайно широка [5–10], однако, такие полимерные сорбенты пока не получили широкого практического применения. В литературе методам получения природных полимерных сорбентов с молекулярными отпечатками, механизму и кинетике сорбции ионов посвящено сравнительно небольшое число исследований [11–16].

В последние десятилетия все больше внимания уделяется композитным сорбентам на основе гуминовых кислот (ГК). В структуре ГК присутствует множество разнообразных кислородсодержащих функциональных групп, а также ароматические, гетероциклические и другие функциональные группы. Обилие и разнообразие функциональных групп обеспечивают способность ГК вступать практически в любые виды взаимодействий: ионные, окислительно-восстано-

вительные, донорно-акцепторные и сорбционные взаимодействия. Многочисленные исследования показывают, что ГК могут связывать ионы переходных металлов и другие виды экотоксикантов [17–19], а модифицирование поверхности ГК все чаще применяется в создании композиционных материалов для избирательной сорбции.

Цель работы – разработка методов получения композитных материалов на основе аминокислотных продуктов переработки углеводородного сырья с участием углеродных нанотрубок, исследование их состава и физико-химических свойств. Для достижения поставленной цели предполагалось из местных сырьевых ресурсов на основе аминокислотных гуминовых кислот с внедрением в их состав многостенных углеродных нанотрубок получить композитные материалы, предварительно “настроенные” и способные к молекулярному распознаванию и селективному связыванию целевого металла, и исследовать их физико-химические и сорбционные свойства на селективное связывание и извлечение ионов меди.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного сырья для получения гуминовых кислот использованы окисленные угли

Шубаркольского месторождения Центрального Казахстана. Гуминовые кислоты были получены по разработанной ранее нами методике [20] с выходом 72.0% и со следующими характеристиками (%): влажность 12.1, зольность 22.0, углерод 36.3, водород 3.7, азот 0.7, сера 1.1, кислород 58.3; содержание карбоксильных групп 5.0 мг-экв/г.

В качестве наполнителя использованы функционализированные многостенные углеродные нанотрубки (ФМУНТ) марки “Таунит” (производство – ООО “Нанотехцентр”, Тамбов). Функционализацию нанотрубок смесью серной и азотной кислот проводили по разработанной ранее методике [21]. В качестве шаблона (М) использованы ионы Cu^{2+} . Раствор сульфата меди(II) с концентрацией 0.1 н готовили, растворяя в дистиллированной воде (ГОСТ Р 58144-2018) водную соль $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 19347-2014, $M = 249.68$ г/моль). Раствор *n*-аминофенола готовили, растворяя 5 г ПАФ ($\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}$, $M = 109.13$ г/моль, $T_{\text{пл}} = 186^\circ\text{C}$, производство *Sigma-Aldrich*) в 100 мл этанола. (ГОСТ Р 55878-2013). Формальдегид (раствор 37% водный, $d = 1.09$ г см^{-3} , производство *Sigma-Aldrich*) использовали в исходном виде. Раствор соляной кислоты готовили из стандарт-титра (ТУ2642-001-33813273-97, производство ЗАО “Уралхиминвест”).

Синтез композитных материалов проводили в водно-щелочной среде при соотношении ГК : ФМУНТ : ПАФ = 2 : 0.1 : 1, рН = 8 по разработанной ранее методике [22, 23]. Содержание ионов меди, введенных при “настройке”, составляло 2 мг-экв/г. Синтез сорбента методом молекулярного импринтинга осуществлен в четыре стадии. На первой стадии проводилась адсорбция ионов меди на поверхности гуминовых кислот, на второй – аминирование, на третьей – сшивание поликомпозиата формальдегидом. На четвертой стадии происходила “настройка”, в ходе которой с помощью кислотного гидролиза проводилась десорбция ионов меди и образование пор заданного размера.

На первой стадии в стакан объемом 250 мл помещали 0.1 г ФМУНТ, добавляли 100 мл воды и облучали ультразвуком в течение 30 мин. В качестве источника ультразвука использовали ультразвуковой диспергатор ИЛ-100-6/2 с вертикальным цилиндрическим волноводом. Затем в смесь присыпали 5 г гуминовых кислот, перемешивали до равномерного распределения осадка по реакционной смеси и облучали ультразвуком в течение 15 мин. После чего в смесь приливали 20 мл 0.05 н раствора CuSO_4 , и еще раз облучали ультразвуком в течение 15 мин. Выдерживали в течение 16–24 ч при постоянном перемешивании для завершения адсорбции ионов меди на поверхности ГК. Происходит образование устойчивого предполимеризационного комплекса (ГК : ФМУНТ : М)

между молекулами гуминовых кислот, ФМУНТ и шаблоном. Благодаря образованию такого предполимеризационного комплекса молекулы ГК определенным образом располагаются и фиксируются вокруг шаблона. Внедрение ФМУНТ в предполимеризационный комплекс осуществлено с помощью ультразвукового диспергирования. Ультразвук способствует увеличению и регулированию пористой структуры, изменению химической природы поверхности.

На втором этапе проводили сополиконденсацию предполимеризационного комплекса (ГК : ФМУНТ : М) с амином. Введение в состав предполимеризационного комплекса атомов азота, более склонных к образованию донорно-акцепторных связей с ионами металлов по сравнению с кислородными атомами, позволит повысить как комплексообразующие свойства композита, так и одновременно придать им полиамфолитные свойства.

На третьей стадии в остывшую реакционную смесь добавляли 15 мл формальдегида, при постоянном перемешивании нагревали смесь до 80°C и выдерживали в течение 2 ч рН среды находился в интервале 5–6, при этом наблюдалось расслоение реакционной смеси. Полученную суспензию центрифугировали при скорости 4000 об./мин, промывали водой до нейтральной среды, сушили при 120°C до постоянной массы. Сущность двух этапов заключается во взаимодействии модифицированного полимера и сорбируемого иона в условиях, когда звенья макромолекул еще имеют достаточную подвижность, с последующей фиксацией возникающих оптимальных для сорбции конформаций, что в свою очередь должно привести к существенному улучшению сорбционных характеристик композита.

На заключительной стадии синтезированный композит подвергали кислотному гидролизу для десорбции ионов меди. Для этого 2.0 г “ненастроенного” композита помещали в химический стакан, приливали 20 мл 0.1 н раствора HCl , при периодическом перемешивании нагревали до 50 – 60°C и выдерживали в течение 1 ч. Отфильтровывали осадок, промывали водой от ионов Cl^- , сушили при 120°C до постоянной массы.

Структура полученных композитов подтверждена данными ИК-спектроскопии, полученными на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ-1201. Диапазон волновых чисел составлял 4000 – 400 см^{-1} , погрешность определения волновых чисел не превышала 2 см^{-1} . Математическая обработка была осуществлена с использованием программы для аппроксимации кривых и анализа данных *Fityk* 1.3.1.

Прочность взаимодействия полученных композитов изучена методом дифференциально-термического анализа (ДТА) с помощью синхронно-

Таблица 1. Характеристики синтезированных композитов с внедрением ФМУНТ

Образец	C ^r , %	H ^r , %	N ^r , %	O ^r , %	Выход	Σ(COOH + OH), мг-экв/г
ГК	36.30	3.73	0.70	58.25	72.0%	5.0
ГК : ФМУНТ : М : ПАФ (до гидролиза)	50.29	3.41	2.84	42.76	86.1%	4.9
ГК : ФМУНТ : ПАФ (после гидролиза)	53.40	3.29	3.11	40.52	86.6%	5.0

го термогравиметрического дифференциального анализатора *Perkin Elmer STA 6000* в интервале измерений: $T_{пл}$ до 900°C в атмосфере азота, $\nu = 10^\circ/\text{мин}$.

Элементный анализ на содержание углерода, водорода, азота, серы и кислорода проведен на элементном анализаторе *Elementar Unicube*.

Морфология поверхности полученных образцов была изучена с использованием растрового электронного микроскопа фирмы *TESCAN*, а элементный состав подтвержден рентгеновским энергодисперсионным микроанализом и картированием.

Текстурные характеристики полученных образцов были определены методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота на измерительном комплексе *Sorbi-MS* (МЕТА, Россия) с использованием устройства “*SorbiPrep*” при температуре жидкого азота 77 К, особой чистоты Марки А (99.99%). Для определения удельной поверхности и распределения пор по размерам регистрировалась равновесная изотерма адсорбции–десорбции азота на поверхности исследуемых образцов. По полученным изотермам с использованием методов Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) и Баррета–Джойнера–Халенды (ВЖН) были определены удельная площадь поверхности и распределение пор по радиусам. Удельную поверхность мезопор обрабатывали методом *STSA*.

Содержание кислородсодержащих функциональных групп в каждом образце определяли методом обратного кондуктометрического титрования с использованием лабораторного кондуктометра Анион-4100. Строили графики зависимости электропроводности от объема добавленной кислоты и по точкам эквивалентности и соответствующим им объемам рассчитывали количество кислородсодержащих функциональных групп. Измерения проводили последовательно на трех навесках композита, за итоговое значение бралось среднее значение трех экспериментов. Погрешность в измерениях составляет $\pm 0.2\%$.

Для исследования сорбционной способности сшитых композитов с “настройкой” были проведены эксперименты по статической адсорбции ионов меди. Процессы сорбционной очистки сточной воды осуществляли в статическом режи-

ме при 22°C, в жидкостном модуле, при соотношении сорбент : сорбат = 1 : 25 и перемешивании в течение 24 ч. Сорбцию меди осуществляли в статических условиях из растворов CuSO_4 . Содержание металла изменялось от 2 до 4 мг-экв/г. Связывающую способность гидролизованных “настроенных” сшитых композитов оценивали по величине статической обменной емкости (СОЕ, мг-экв/г) и величине сорбции (I , %).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты исследования синтезированных композитов различного состава до и после гидролиза представлены в табл. 1, из которой видно, что с введением в состав композита ФМУНТ и амина возрастает содержание углерода и азота, а также происходит незначительное изменение содержания кислотных групп. Выход композитов ГК : ФМУНТ : М : А (до гидролиза) и ГК : ФМУНТ : А (после гидролиза) составляет 86.1 и 86.6% соответственно.

Структура полученных композитов также подтверждается данными ИК-спектроскопии, которые приведены на рис. 1.

ИК-спектры сшитых с “настройкой” композитов характеризуются следующими пиками: полосы поглощения при 1628 см^{-1} (плоскостные колебания скелета $\text{C}=\text{C}$), а также при 750–900 см^{-1} (деформационные колебания OH ароматических групп) характеризуют наличие конденсированных ароматических систем. Поглощение при 1723 и 1386 см^{-1} вызвано деформационными колебаниями в структуре композитов связей $\text{C}=\text{O}$ и $\text{N}-\text{H}$ соответственно. Пик при 1623 см^{-1} относится к деформации связи $\text{N}-\text{H}$ в первичных аминах, тогда как пик при 1455 см^{-1} выражает деформационные колебания $\text{C}-\text{H}$ в карбоксильных группах. Поглощения при 1266 и 1155 см^{-1} относятся к деформации связи $\text{C}-\text{H}$ в первичных и вторичных ароматических аминах. Значительные изменения у композитов наблюдаются в области 1640–1740 см^{-1} . Ослабляется характеристическая полоса колебаний карбонилла карбоксильных групп, что свидетельствует о протекании реакции за счет поглощения карбонильных групп гуминовых кислот. Появление “плеча” на максимуме поглощения $\text{C}=\text{O}$ скелетных колебаний (при 1600–

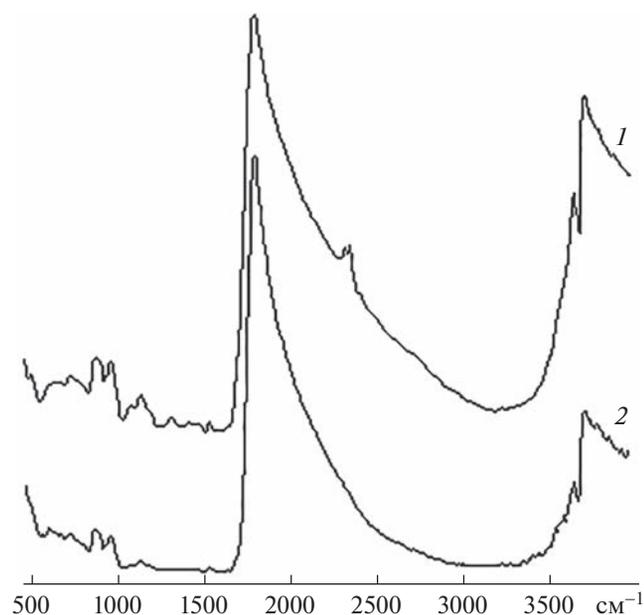


Рис. 1. ИК-спектры синтезированных композитов. 1 – ГК : ФМУНТ : М : ПАФ (до гидролиза), 2 – ГК : ФМУНТ : ПАФ (после гидролиза).

1640 см^{-1}) свидетельствует о включении в структуру молекул продуктов реакции группы $-\text{C}=\text{N}$. Широкая полоса поглощения с максимумом в области 3000–3500 см^{-1} может быть отнесена к колебаниям ОН-групп, связанных межмолекулярными водородными связями. Полосы поглощения в областях 1020, 1081, 1160 и 1200–1300 см^{-1} могут быть вызваны С–О валентными и ОН деформационными колебаниями в спиртовых группировках. Следует отметить, что в этой же области могут обладать заметным поглощением группы N–H в различных положениях. Пики при 400–600 см^{-1} могут относиться к валентным колебаниям связи Cu–O. Доказательством координационных узлов на поверхности композитов служат поглощения в области 600–800 см^{-1} , которые относятся к валентным колебаниям карбоксилатов в комплексах и характеризуют образование координационных узлов с участием С–О на поверхности и в объеме композитов. В спектрах композитов с “настройкой” после гидролиза происходит распад связей, об этом свидетельствует отсутствие полос поглощения, характеризующих валентные колебания связи Cu–O.

С использованием метода дифференциально-термического анализа изучена прочность взаимодействия полученных композитов. По результатам термогравиметрии исходных гуминовых кислот изменение массы происходит в несколько этапов. Небольшой эндотермический эффект и убыль массы в интервале до 120°C (10 мас. %), связаны с высвобождением физически адсорби-

рованной воды. Следующий этап убыли массы (до 50 мас. %) в интервале температур выше 250°C обусловлена деструкцией алифатических составляющих периферических фрагментов гуминовых кислот, а также протеканием первичных реакций разложения органических веществ, которые достигают максимума при 350°C. При 400°C практически заканчивается процесс декарбонирования гуминовых кислот. При температуре до 500°C процессы термодеструкции протекают в “ядре” гуминовых кислот. Кроме того, была оценена общая потеря массы – примерно 80 мас. %.

Аналогичные изменения массы образцов происходят при нагревании также у композитов, предварительно “настроенных” на ионы меди до и после кислотного гидролиза. Сравнительный анализ термического поведения образца ГК : ФМУНТ : М : ПАФ показал потерю массы в диапазоне температур 175–180°C (11 мас. %) и при 500°C (13 мас. %). У образца после кислотного гидролиза (ГК : ФМУНТ : ПАФ) основная потеря массы начинается при температуре 375–450°C и составляет 9–17 мас. %. Общая потеря массы композитов оценена примерно 23–25 мас. %.

На рис. 2, 3 приведены топографические изображения морфологии поверхности синтезированных композитных материалов, полученных путем “настройки” с использованием метода молекулярного импринтинга.

При анализе микроснимков композитных материалов выявлено, что введение в состав композита нанонаполнителя и шаблона значительно меняет структуру полученных образцов. На микроснимке композита ГК : ФМУНТ : М : ПАФ (рис. 2) можно заметить мелкие крупинки, как и на микроснимках предыдущих композитов. Однако дальнейшее увеличение микрофотографии позволяет рассмотреть сферические образования, которые являются частью композита. Аналогичные сферы можно увидеть и на микроснимках композита ГК : ФМУНТ : ПАФ, прошедшего стадию кислотного гидролиза (рис. 3). Дальнейшее увеличение показывает строение этих глобул – слоистая структура с наноразмерными порами.

В табл. 2 представлены данные, характеризующие физические параметры синтезированных композитов. Видно, что на поверхности гуминовых кислот и синтезированных композитов присутствуют поры диаметром более 50 нм (58–63% поверхности) и нанопоры размером до 6 нм (до 23% поверхности). Наличие пор с диаметром <50 нм у всех полученных композитов связано с пустотами, образующимися между фрагментами меди при их упаковке, что хорошо видно на снимках, зарегистрированных методом просвечивающей электронной микроскопии. Сравнительный анализ полученных композитов по сравнению с

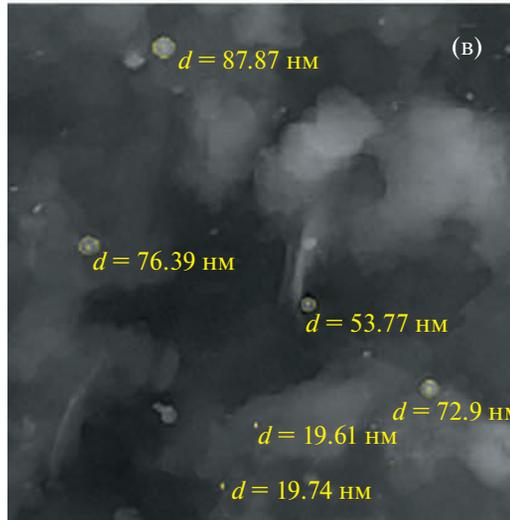
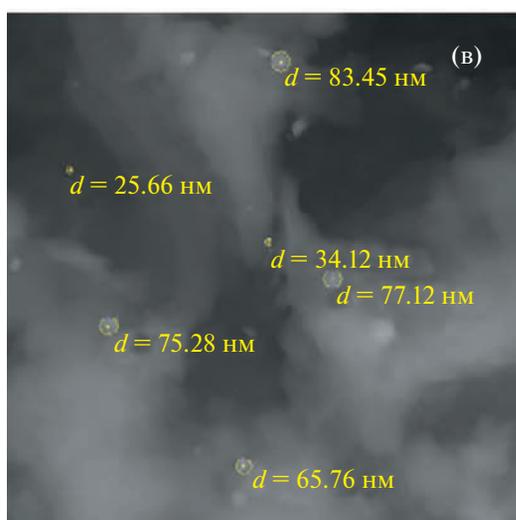
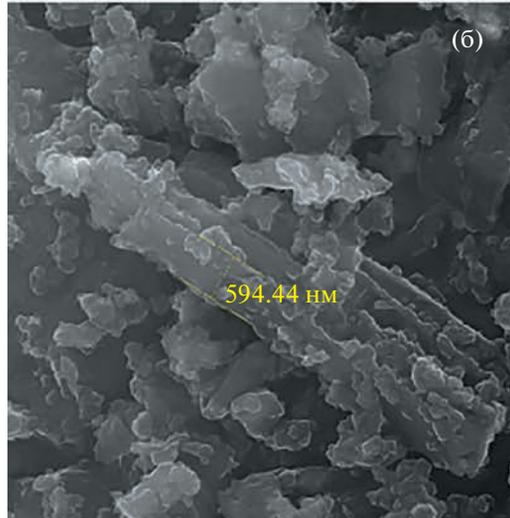
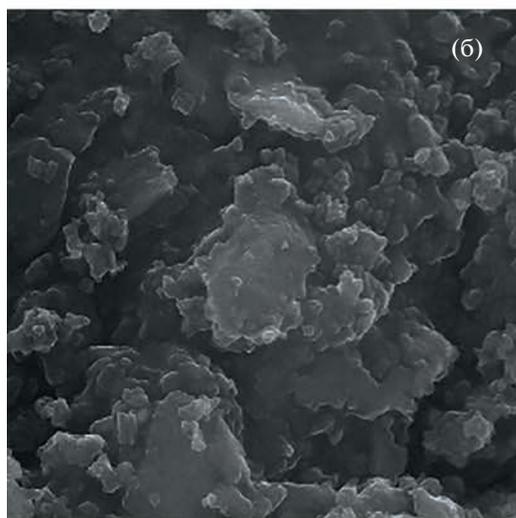
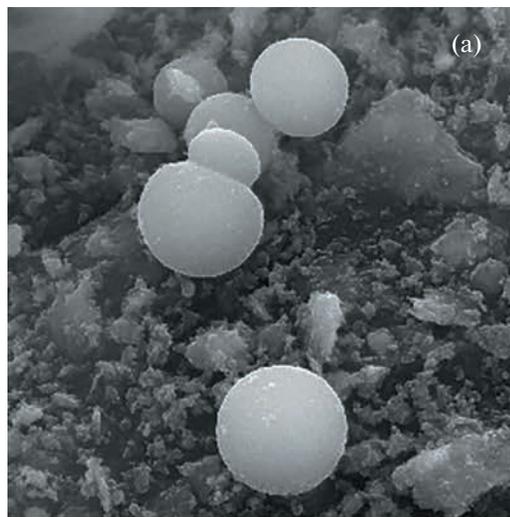
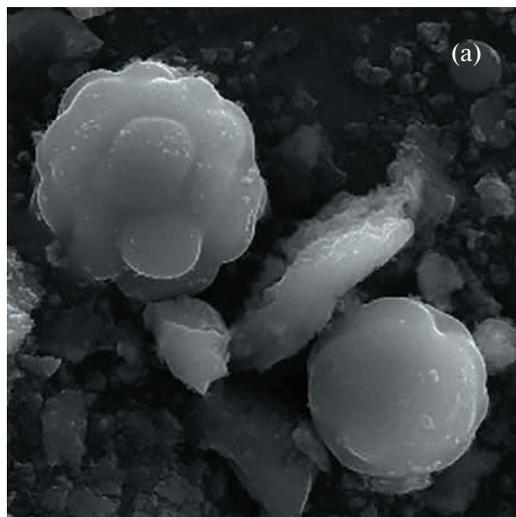


Рис. 2. Топографические изображения поверхности композита ГК : ФМУНТ : М : ПАФ (до гидролиза). Увеличение: 8440 (а); 32500 (б); 118000 (в).

Рис. 3. Топографические изображения поверхности композита ГК : ФМУНТ : ПАФ (после гидролиза). Увеличение: 8910 (а); 39 500 (б); 118000 (в).

Таблица 2. Результаты определения удельной поверхности синтезированных композитов

Показатель	ГК	ГК : ФМУНТ : М : ПАФ (до гидролиза)	ГК : ФМУНТ : ПАФ (после гидролиза)
Удельная поверхность, $S_{уд}$, м ² /г (метод БЭТ)	14.1	50.0	54.1
Удельный объем монослоя, мл НТД/г (мБЭТ)	3.24	1.15	1.18
Удельная поверхность мезопор, м ² /г (метод <i>STSA</i>)	54.4	54.0	60.0
Полный объем пор с <i>R</i> меньшим 47.7 нм, см ³ /г	0.050	0.013	0.025
Распределение пор относительно их общего объема			
Диаметр пор, нм	Содержание общее, %		
3.5	12.1	3.6	2.3
4.4	13.2	2.1	4.0
5.9	6.8	2.1	4.7
8.4	0.0	6.4	6.8
15.0	0.0	13.1	11.3
29.3	6.0	8.5	7.0
43.6	4.0	0.0	0.0
56.1	43.7	27.4	35.9
79.6	14.2	36.4	27.5

исходными гуминовыми кислотами показал увеличение площади удельной поверхности.

Сорбционные свойства полученных сшитых композитов, “настроенных” на ионы меди, приведены в табл. 3. В качестве объекта исследования использованы гидролизованные сшитые с “настройкой” композиты.

Исследование сорбционных свойств композитов, предварительно “настроенных” на ионы меди, показало, что после кислотного гидролиза резко увеличивается емкость по сравнению с аналогичным композитом, сшитым без “настройки”. Эффект улучшения сорбционных свойств по Cu^{2+} для композитов ГК : ФМУНТ : М : ПАФ составляет 4.2 мг/г, а для композитов, сшитых без “настройки” – 2.5 мг/г. Это еще раз подтверждает, что в системе присутствуют поры, которые со-

ответствуют ионному радиусу гидролизованного металла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием метода молекулярного импринтинга на основе аминокислотных продуктов переработки углеводородного сырья с участием углеродных нанотрубок получены композитные материалы, предварительно “настроенные” на селективное связывание и извлечение целевого металла. Установлено, что введение в состав композитных материалов углеродных нанотрубок повышает их устойчивость к термической деградации. Определены оптимальные условия их получения. Исследование сорбционных свойств, предварительно “настроенных” на металл композитов, показало, что предварительная “настройка” сшитых композитов в 2 раза увеличивает их емкость по сравнению с аналогичными композитами, сшитыми без “настройки”. Предложенный метод дает возможность получать композиты, предварительно “настроенные” на селективное связывание и извлечение целевых металлов, и рекомендовать их к использованию в качестве одного из наиболее дешевых сорбентов, получаемых из отходов угледобычи.

Таблица 3. Сорбционная способность “настроенных” сшитых композитов

Композит	Сорбция	
	СОЕ, мг/г	<i>I</i> , %
ГК : ФМУНТ : М : ПАФ (до гидролиза)	2.5	53.47
ГК : ФМУНТ : ПАФ (после гидролиза)	4.2	89.83

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет средств МОН РК (проект ПЦФ № BR10965230 “Разработка “зеленых” технологий получения полифункциональных материалов на основе глубокой переработки органоминерального сырья Казахстана”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Popov S.A., Irkha V.V., Dmitrienko S.G., Zolotov Yu.A., Getmanova E.V., Muzafarov A.M.* // Moscow University Chem. Bull. 2008. V. 63. P. 36.
<https://doi.org/10.1007/s11967-008-1008-y>
2. *Fresco-Cala B., Batista A.D., Cárdenas S.* // *Molecules*. 2020. V. 25 (20). 4740.
<https://doi.org/10.3390/molecules25204740>
3. *Zarejousheghani M., Rahimi P., Borsdorf H., Zimmermann S., Joseph Y.* // *Sensors*. 2021. V. 21 (7). 2406.
<https://doi.org/10.3390/s21072406>
4. *Khimchenko S.V., Blank T.A., Belikov K.N., Bryleva K.Yu., Shcherbakov I.B.-Kh., Chebanov V.A., Muravyova E.A., Saraev V.E., Zviagin I.M., Komykhov S.A., Ostras K.S., Chernenko V.N.* // *Functional Materials*. 2017. V. 24 (4). P. 706.
<https://doi.org/10.15407/fm24.04.706>
5. *Beyazit S., Tse Sum Bui B., Haupt K., Gonzato C.* // *Progress in Polymer Science*. 2016. V. 62. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.04.001>
6. *Pichon V., Delaunay N., Combes A.* // *Anal. Chem.* 2020. V. 92 (1). P. 16.
<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b04816>
7. *Haupt K., Medina Rangel P.X., Tse Sum Bui B.* // *Chem. Reviews*. 2020. V. 120 (17). P. 9554.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00428>
8. *Kamaruzaman S., Nasir N.M., Faudzi S.M.M., Yahaya N., Hanapi N.S.M., Ibrahim W.N.W.* // *Polymers*. 2021. V. 13 (21). 3780.
<https://doi.org/10.3390/polym13213780>
9. *Bondareva L., Kudryasheva N.* // *Agronomy*. 2021. V. 11 (2). P. 198.
<https://doi.org/10.3390/agronomy11020198>
10. *Interiano López M.L., Ramírez Coutiño V.A., Zamudio Pérez E., Godínez L.A., Rodríguez-Valadez F.J.* // *Rev. Int. Contam. Ambie.* 2019. V. 35 (3). P. 705.
<https://doi.org/10.20937/RICA.2019.35.03.15>
11. *Kadhem A.J., Gentile G.J., Fidalgo de Cortalezzi M.M.* // *Molecules*. 2021. V. 26 (20). 6233.
<https://doi.org/10.3390/molecules26206233>
12. *Zaidi S.A.* // *Biomaterials Sci.* 2017. V. 5. P. 388.
<https://doi.org/10.1039/C6BM00765A>
13. *Shakerian F., Dadfarnia S., Shabani A.M.H., Ahmad abadi M.N.* // *Food Chemistry*. 2014. V. 145. P. 571.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.08.110>
14. *Vetrova O.V., Konovalov K.B., Gavrilenko M.A.* // *Proc. Chem.* 2014. V. 10. P. 120.
<https://doi.org/10.1016/j.proche.2014.10.022>
15. *Erny G.L., Gonçalves B.M., Esteves V.I.* // *J. Chromatography A*. 2013. V. 1306. P. 104.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.07.057>
16. *Ćwielałag-Piasecka I., Medyńska-Juraszek A., Jerzyki-ewicz M., Dębicka M., Bekier J., Jamroz E., Kawałko D.* // *J. Soils Sediments*. 2018. V. 18. P. 2692.
<https://doi.org/10.1007/s11368-018-1976-5>
17. *Suner S.S., Sahiner N.* // *Polymers Advan. Technolog.* 2018. V. 29 (1). P. 151.
<https://doi.org/10.1002/pat.4097>
18. *Kloster N., Brigante M., Zanini G., Avena M.* // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2013. V. 427. P. 76.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.03.030>
19. *Town R.M., van Leeuwen H.P.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 15. P. 10049.
<https://doi.org/10.1039/C6CP01229A>
20. *Мулдахметов З.М., Жакина А.Х., Арнт О.В., Василец Е.П.* Композитные материалы на основе горелой породы карагандинского угольного бассейна. Караганда: Гласир, 2020. 168 с. ISBN 978-601-7655-04-4.
21. *Жакина А.Х., Василец Е.П., Арнт О.В., Кудрявцева Е.В., Животова Т.С., Газалиев А.М., Мулдахметов З.М.* // *ХТТ*. 2020. № 5. С. 24. [Solid Fuel Chemistry. 2020. V. 54 (5). P. 274.
<https://doi.org/10.3103/S0361521920050109>.
<https://doi.org/10.31857/S0023117720050102>
22. *Жакина А.Х., Василец Е.П., Арнт О.В., Кудрявцева Е.В., Альжанкызы А.* // *Universum: химия и биология*. 2021. № 11-2 (89).
<https://doi.org/10.32743/UniChem.2021.89.11.12512>
23. *Muldakhmetov Z.M., Gazaliev A.M., Zhakina A.Kh., Vassilets Ye.P., Arnt O.V.* // *Bull. Univer. Karaganda Chem.* 2022. № 4 (108). P. 182.
<https://doi.org/10.31489/2022Ch4/4-22-14>