DOI: 10.31857/S0023291226060091
УДК 661.185: 547.992.2

Пенообразующие и эмульгирующие свойства солей гуминовых кислот

С.Л. Хилько*, М.И. Рогатко

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, Донецк, ДНР, Российская Федерация
**E-mail: sv-hilko59@yandex.ru*

Аннотация. Пенообразующие и эмульгирующие свойства природных и модифицированных солей гуминовой кислоты зависят от содержания добавок в системе, при этом максимальная активность наблюдается в строго определенных диапазонах их концентраций. Этоксилированный гумат натрия по сравнению с нативным образцом проявляет более выраженные стабилизирующие свойства при получении пен и водных эмульсий, образованных ароматическим и алифатическим углеводородами. Соли гуминовых кислот, содержащие аминогруппы, проявляют пенообразующие и эмульгирующие свойства в слабокислой области pH, тогда как нативный образец проявляет максимальные диспергирующие свойства только в нейтральной области pH. Использование этанола в качестве со-ПАВ улучшает пенообразующие и эмульгирующие свойства солей гуминовых кислот.

Ключевые слова: соли гуминовых кислот, этоксилированный гумат натрия, аминированный гумат натрия, этоксиаминированный гумат натрия, со-ПАВ, этанол, кислотно-основная реакция среды, пенообразование, эмульгирование, поверхностное натяжение, дилатационная реология

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FRES-2026-0012 «Механохимическая модификация гуминовых веществ и полисахаридов, исследование полученных на их основе гидрогелей, форм биологически активных веществ, новых ПАВ, других практически полезных продуктов»).

Конфликт интересов. Авторы данной статьи заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Вклад авторов в публикацию. Концепция научной статьи – ХСЛ; анализ литературы – ХСЛ; планирование и выполнение экспериментов – РМИ; анализ экспериментальных данных – ХСЛ, РМИ; написание рукописи – ХСЛ; редактирование – ХСЛ, РМИ; работа со списком литературы и рисунками – ХСЛ, РМИ.

Ссылка для цитирования: Хилько С.Л., Рогатко М.И. Пенообразующие и эмульгирующие свойства солей гуминовых кислот. *Коллоидный журнал / Colloid Journal*. 2026. Т. 88. № 6. С. 885–900. https://doi.org/10.31857/S0023291226060091

Foaming and Emulsifying Properties of Humic Acid Salts

S.L. Khil'ko*, M.I. Rogatko

L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry, Donetsk, DPR, Russian Federation
**E-mail: sv-hilko59@yandex.ru*

Abstract. The foaming and emulsifying properties of natural and modified humic acid salts depend on the additive content in the system, with maximum activity observed within strictly defined concentration ranges. Ethoxylated sodium humate, compared to the native sample, exhibits a greater ability to foam and stabilize aqueous emulsions formed by aromatic and aliphatic hydrocarbons. Humic acid salts containing amino groups exhibit foaming and emulsifying properties at slightly acidic pH, while the native sample

© Хилько С.Л., Рогатко М.И., 2026 / © Khil'ko S.L., Rogatko M.I., 2026

exhibits maximum dispersing properties only at neutral pH. The use of ethanol as a cosurfactant improves the foaming and emulsifying properties of humic acid salts.

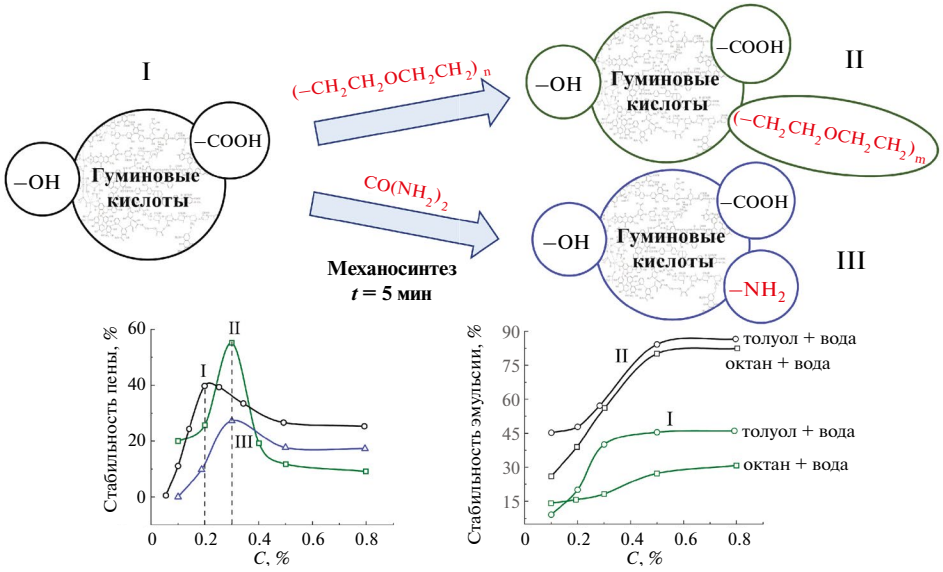
Keywords: humic acid salts, ethoxylated sodium humate, aminated sodium humate, ethoxyaminated sodium humate, co-surfactants, ethanol, acid-base reaction of the environment, foaming, emulsification, surface tension, dilatational rheology

Funding. The work was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project FRES-2026-0012 “Mechanochemical modification of humic substances and polysaccharides, study of hydrogels obtained on their basis, forms of biologically active substances, new surfactants, and other practically useful products”).

Conflict of interest. The authors of this article declare that they have no conflict of interest.

Authors’ contributions. Concept of a scientific article – KSL; literature analysis – KSL; planning and conducting experiments – RMI; analysis of experimental data – KSL, RMI; writing of the manuscript – KSL; editing – KSL, RMI; work with the list of references and figures – KSL, RMI.

For Citation: Khil’ko S.L., Rogatko M.I. Foaming and Emulsifying Properties of Humic Acid Salts. *Kolloidnyj zhurnal / Colloid Journal*. 2026;88(6):885–900. (In Russ.)
https://doi.org/10.31857/S0023291226060091



ВВЕДЕНИЕ

Гуминовые кислоты (ГК) являются природными полиэлектролитами, это полиоксиполикарбоновые кислоты, которые представляют собой супрамолекулярные ансамбли, в которых совокупность макромолекул способна образовывать динамические ассоциаты, стабилизированные гидрофобными взаимодействиями и водородными связями. При высоких концентрациях в растворе эти ассоциаты могут организовываться в мицеллоподобные агрегаты в масштабе нанометров [1, 2]. Макромолекулы ГК являются высокоароматическими сопряженными структурами, содержащими большое количество активных кислых групп, прежде всего карбоксильных и гидроксильных, а также эфирные и аминогруппы, которые определяют их реакционную способность, физико-химические и биологические свойства.

Сочетание в структуре макромолекул гуминовых веществ гидрофильных (за счет большого количества функциональных групп) и гидрофобных (за счет алифатических и ароматических фрагментов) участков способствует проявлению амфифильных свойств, то есть выраженной поверхностной активности солей этих соединений на межфазных границах [3, 4].

Известно, что соли ГК (гуматы натрия, ГН) могут служить основой для получения эффективных поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые могут использоваться как регулирующие добавки в дисперсных системах различного назначения [5–8], включая системы с наночастицами [9], а также в качестве флотореагентов [10] и др.

Перспективным направлением использования ГК является разработка методов их структурного модифицирования путем введения в состав макромолекул новых функциональных групп. Так, введение

этоксильных фрагментов, аминогрупп или одновременное внедрение этокси- и аминогрупп будет способствовать получению новых ПАВ, которые сочетают анионактивные (за счет карбоксильных и гидроксильных групп в структуре ГК), катионактивные и неионогенные свойства [11, 12].

Можно было предположить, что соли модифицированных ГК, как новые многофункциональные ПАВ, могут оказаться более эффективными стабилизаторами дисперсных систем по сравнению с нативной формой ГН.

Проблема стабилизации пен остается актуальной как в теоретическом плане, так и с практической точки зрения, из-за сложных механизмов их устойчивости и широкого спектра использования пен в промышленности [13].

Не существует единой теории, которая могла бы полностью объяснить стабильность пены. Кроме того, до настоящего времени нет и, по-видимому, не может быть единого универсального критерия пенообразования, который бы объективно оценивал все пенящиеся системы в любых условиях.

Важной характеристикой пен является их кратность. Этот параметр напрямую влияет на многие свойства пены, определяя ее устойчивость, поведение при внешних воздействиях и область применения [14]. Измеряя стабилизирующую способность и кратность пен, оценивают качественные характеристики таких дисперсных систем, которые, тем не менее, позволяют сравнивать пенообразующие свойства растворов различных ПАВ, приготовленных в одинаковых условиях [14–16].

Устойчивость пен зависит от прочности их пленочного каркаса. На стабильность пены оказывают влияние добавки различных ингредиентов в пенообразующие растворы: ПАВ, твердые частицы или смеси этих веществ [17–21]. Стабильность пены можно увеличить при добавлении в раствор ПАВ высокомолекулярных веществ, которые повышают вязкость жидкости в пленках пены, в каналах Плато–Гиббса и на поверхности раздела фаз. Это снижает скорость истечения жидкостей из пены [22, 23].

Наличие взаимосвязи между устойчивостью пен и реологическими свойствами поверхностных слоев ПАВ является важным, поскольку это позволяет регулировать структуру пен. При этом высокомолекулярные ПАВ образуют структурированные адсорбционные слои на поверхности раздела фаз и являются эффективными стабилизаторами дисперсных систем.

Получение стабильных пен является актуальным, поскольку они находят применение во многих отраслях промышленности, например, для повышения нефтеотдачи [24, 25], в пищевой промышленности [26, 27], строительстве [28], как средства пожаротушения [29], в фармацевтической промышленности, косметологии [30], при флотации минералов [31] и др.

Несмотря на широкое применение эмульсионных систем в различных отраслях промышленности, проблема стабилизации как эмульсий, так и пен, остается актуальной из-за их термодинамической неустойчивости [32]. Проблема стабилизации эмульсий требует комплексного подхода, который включает изучение физико-химических свойств систем, поиск новых эффективных стабилизаторов и разработку методов стабилизации, а также учет экономических и экологических факторов.

Большинство эмульсий длительно могут существовать лишь в присутствии эмульгаторов (стабилизаторов). Эффективными эмульгаторами являются ПАВ, полимеры, некоторые высокодисперсные твердые коллоидные частицы (например, оксид кремния). Обычной практикой для приготовления эмульсий является использование более одного диспергирующего агента. Во многих случаях это комбинация ПАВ разной природы, смесей ПАВ + полиэлектролит, ПАВ + полимер, ПАВ + со-ПАВ. Кроме того, ПАВ с длинными углеводородными радикалами на поверхности капелек масляной фазы могут образовывать пленки значительной вязкости (структурно-механический барьер) [33–37].

Исследование адсорбции и ориентации эмульгаторов на границе раздела фаз и их влияние на стабильность эмульсии являются актуальной задачей. Это связано с тем, что эмульсии широко распространены в различных областях промышленности, таких как производство красителей, фармацевтических, косметических препаратов, пищевых продуктов и др. [38–40].

Основной задачей приготовления стабильных пен и эмульсий является правильный подбор стабилизаторов и их концентраций. В целом, стабильность эмульсий и пен зависит от механизма адсорбции ПАВ и свойств межфазной пленки [41].

Поиск новых дешевых и эффективных пенообразователей и стабилизаторов эмульсий для различных применений, а также исследование их свойств при варьировании условий получения являются актуальной задачей.

В этой связи можно было предположить, что высокомолекулярные полиэлектролиты на основе солей нативных и модифицированных ГК могут быть эффективны в качестве стабилизаторов пен и эмульсий.

Целью работы было исследование возможности образования устойчивых пен и эмульсий с помощью природных полиэлектролитов – солей нативных и модифицированных ГК, влияние pH среды и добавок этанола на свойства пен и эмульсий, а также установление корреляции (или ее отсутствие) между стабильностью пен и реологическими характеристиками поверхностных слоев растворов ГН на границе раздела с воздухом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гуматы натрия (ГН) получали из аналитической пробы бурого угля Александрийского месторождения. Сущность метода заключается в однократной экстракции ГК в виде натриевых солей из бурого угля 0.1 н раствором NaOH при соотношении Т:Ж = 1:8

и температуре 100°С. Образцы ГК получали при добавлении 5% раствора HCl к раствору ГН до pH ⩽ 1.0. Выпавший осадок ГК отделяли от надосадочной жидкости центрифугированием (15 мин при 12000 об/мин). Осадок промывали несколько раз большим количеством дистиллированной воды до pH = 6–7. Промытые ГК сушили в сушильном шкафу до постоянной массы при температуре 80°С. Растворы ГН для исследования получали растворением промытых и сухих ГК в 0.1 н растворе NaOH. Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду.

Модифицированные ГК получали методом твердофазного механохимического синтеза. Взаимодействие ГК с мочевиной, полиэтиленгликолем (ПЭГ-6000) или при одновременном взаимодействии с ПЭГ-6000 и мочевиной проводили в вибрационном аппарате 75Т-ДрМ (Теплогорский завод гидрооборудования, Луганск) методом механохимического твердофазного синтеза при частоте вибрации ν = 50 Гц и амплитуде A = 3.0–5.0 мм. Время механообработки составляло 5 мин. Общая загрузка реагентов, то есть масса реакционной смеси, составляла 4 г при соотношении компонентов по массе ГК:мочевина (или ПЭГ-6000) = 1:1 и ГК:ПЭГ-6000:мочевина = 1:1:2. Величина виброускорения ($I = 4\pi^2 A\nu^2$) составляла 296-493 м/с^2; сила F, действующая на слой материала со стороны рабочего тела массой M_T = 1.13 кг, составляла 334–557 Н ($F = M_T I$).

Физико-химические свойства водных растворов натриевых солей нативных и модифицированных ГК ($ГН_{ГК+мочевина}$, $ГН_{ГК+ПЭГ}$, $ГН_{ГК+ПЭГ+мочевина}$) были рассмотрены в работах [11, 12].

Элементный анализ образцов ГК приведен в табл. 1. Анализ проводили при помощи автоматического элементного анализатора (ИХТТМ СО РАН, Новосибирск). Число повторов при анализе образцов – 3–4.

Пены получали при барботировании воздуха с расходом 50–60 см^3/с и атмосферном давлении. Устойчивость пены ($A_П$, %) оценивали как отношение объема пены, оставшейся по истечении 10 мин (V_t), к начальному объему пены, V_0, выраженное в процентах. Кратность пен (K) определяли как отношение образовавшегося объема пены (V_1) к разнице между объемом исходного раствора пенообразователя (V_2) и объемом раствора пенообразователя, который остается после образования пены (V_3):

$$K = V_1/(V_2 - V_3).$$

Эмульсии получали перемешиванием в течение 10 мин при помощи механической лопастной мешалки с частотой вращения 3000 об/мин при соотношении углеводорода (толуол, *н*-октан) и воды 1:1. После этого эмульсии выдерживали в течение 1 сут в пробирках с притертыми пробками. Устойчивость эмульсий (углеводород, вода, химическая добавка) характеризовали величиной отношения объема эмульсии ($V_{ЭМ}$, мл), которая образовывалась в результате смешивания смеси компонентов, к общему объему двух жидкостей (масла и воды), взятых для эмульгирования ($V_{М+В}$, мл), выраженную в процентах: $A_{ЭМ} = V_{ЭМ}/V_{М+В} \times 100$, %.

Устойчивость пен и эмульсий определяли при температуре 25°С.

Размер частиц в исследуемых эмульсиях находился в диапазоне 2–5 мкм. Размер капель в макроэмульсиях определяли методом оптической микроскопии с использованием микрометрической сетки. Тип эмульсии, М/В, определяли методом разбавления и окраски дисперсионной среды (воды) водорастворимым красителем метиленовым синим.

Ошибка эксперимента при измерении устойчивости пен и эмульсий составляла ±2–3%. Число повторов при анализе образцов – 3–4.

Равновесное (γ_P, мН/м) поверхностное натяжение водных растворов ПАВ при варьировании их концентраций измеряли методом формы висячей капли (тензиометр PAT-2P SINTERFACE Technologies, Германия).

Дилатационные реологические характеристики поверхностных слоев растворов ПАВ изучали на тензиометре PAT-2P при гармонических осцилляциях капли (площадью S_K, объема V) после достижения адсорбционного равновесия ($(5 \div 7) \times 10^4$ сек с момента формирования капли). Принцип работы тензиометра PAT-2P (включая дилатационную реологию) описан в работах [42, 43]. При варьировании частоты осцилляции капли от 0.005 до 0.5 Гц использовали амплитуду осцилляций 8%. Результаты экспериментов с гармоническими осцилляциями капли анализировали

Таблица 1. Элементный анализ образцов ГК

Table 1. Elemental analysis of humic acid samples

Образец	$C_{ср} \pm \Delta C$, %	$H_{ср} \pm \Delta H$, %	$N_{ср} \pm \Delta N$, %
$ГК_{ИСХ}$	44.61 ± 0.86	3.98 ± 0.48	0.48 ± 0.01
ГК + ПЭГ-6000	54.78 ± 0.69	5.86 ± 0.43	0.46 ± 0.08
ГК + мочевина	52.50 ± 0.41	4.35 ± 0.47	4.00 ± 0.08
$ГК_{100}$ + ПЭГ-6000 + мочевина	51.13 ± 0.40	6.09 ± 0.49	4.12 ± 0.19

с помощью преобразования Фурье, которое входит в программное обеспечение тензиометра [42, 43]:

$$E\left(i2\pi f\right) = S_0 \frac{F\left[\Delta\gamma\right]}{F\left[\Delta S\right]},$$

где S_0 – начальная площадь поверхности капли, γ – поверхностное натяжение, f – частота осцилляции капли.

Дилатационный модуль (модуль вязкоупругости), $|E|$, выражается комплексным числом и включает реальную и мнимую компоненты:

$$E(i\Omega) = E_r + iE_i,$$

где E_r (модуль упругости, реальная часть) отражает накопление энергии, E_i (вязкая компонента дилатационного модуля, мнимая часть) отражает потери энергии в поверхностном слое.

При измерении модуля вязкоупругости выбрана частота осцилляции капли 0.1 Гц, как одна из частот осцилляции, чтобы показать общий характер зависимостей $|E|=f(C)$ и $|E|=f(\text{pH})$.

Измерения поверхностно-активных характеристик растворов ПАВ проводили при температуре 25°C. Ошибка измерения поверхностного натяжения и модуля вязкоупругости составляла ±0.1 мН/м. Число повторов при анализе образцов – 3–4.

Равновесные значения pH растворов измеряли на прецизионном pH-метре (ОР-205/1). Регулирование pH в растворах смесей ПАВ проводили следующим образом. Сначала готовили водный раствор с заданным значением pH, который контролировали на pH-метре, добавляя раствор HCl ($C_{\text{HCl}} = 0.1$ моль/л, приготовленный из фиксанала) или раствор NaOH ($C_{\text{NaOH}} = 0.1$ н, приготовленный весовым методом и оттитрованный раствором HCl известной концентрации). Ошибка при измерении pH растворов составляла ±0.1 ед. pH. Число повторов при анализе образцов – 3–4.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пенообразующие свойства солей нативных и модифицированных гуминовых кислот

Несмотря на то, что понимание процессов стабилизации пен чрезвычайно важно для управления большим количеством технологических процессов, механизм стабилизации пены во многом остается неясным. Определенно можно утверждать, что стабильность дисперсных систем зависит от многих параметров, но наиболее важную роль играет тип добавляемого ПАВ. Однако действие ПАВ нельзя объяснить только снижением поверхностного натяжения. Стабильность или нестабильность пен во многом определяется поверхностными реологическими свойствами адсорбционных слоев на границе раздела фаз. Взаимосвязь между стабильностью пены и реологическими свойствами адсорбционных слоев ПАВ отмечена разными авторами в ряде статей [19–21, 44–46]. Авторы отмечают, что такая корреляция наблюдается для высокомолекулярных соединений, систем ПАВ/полиэлектролит.

Другие авторы [47] при исследованиях различных типов ПАВ, таких как додецилсульфат натрия, цетилтриметиламмоний бромид, тритон X-100 и др., не выявили прямой зависимости между значениями поверхностной дилатационной упругости и стабильностью пен, образованных этими ПАВ.

Можно было ожидать, что использование в качестве пенообразователей макромолекул природных полиэлектролитов на основе солей нативных и модифицированных ГК или их смесей будет способствовать получению устойчивых пен. Предстояло выяснить, существует ли взаимосвязь между дилатационными реологическими свойствами их поверхностных слоев и способностью солей ГК к пенообразованию.

На рис. 1а приведены зависимости устойчивости пен, образованных нативным, этоксилированным и аминированным ГН. Как следует из этого рисунка, устойчивость пен возрастает с ростом концентрации солей ГК, причем максимум устойчивости наблюдается в строго определенном диапазоне концентраций, $C = 0.2–0.3$ масс. %.

Кратность пен возрастает с ростом концентраций полиэлектролитов, причем для этоксилированного образца ГН кратность и устойчивость пены выше по сравнению с другими образцами (рис. 1).

На рис. 2 приведены зависимости изменения модуля вязкоупругости от концентрации растворов ГН. Эти зависимости также являются функциями с экстремумами. При этом максимумы на кривых $A_{\text{П}} = f(C_{\text{ГН}})$ и $|E| = f(C_{\text{ГН}})$ примерно совпадают для образцов нативного и этоксилированного ГН. Для образца $\text{ГН}_{\text{ГК+мочевина}}$ максимумы на кривых $A_{\text{П}} = f(\text{ГН})$ и $|E| = f(\text{ГН})$ не совпадают. Можно было предположить, что это связано со снижением средней молекулярной массы в этом образце после механохимического воздействия. Величина средней молекулярной массы ($\bar{M}$) у этого образца ниже, по сравнению с образцами $\text{ГН}_{\text{ИСХ}}$ и $\text{ГН}_{\text{ГК+ПЭГ-6000}}$ [11, 12]. При механообработке величина средней молекулярной массы полимеров снижается за счет разрывов связей в макромолекулах. При этом увеличение значения $\bar{M}$ в образце $\text{ГН}_{\text{ГК+ПЭГ-6000}}$ после механосинтеза может быть связано с внедрением олигомерных этоксилированных фрагментов в структуру ГК.

В случае нативного и этоксилированного ГН прослеживается зависимость между устойчивостью пены и дилатационным модулем вязкоупругости поверхностных слоев.

Наличие максимумов на зависимостях $A_{\text{П}} = f(C)$ и $|E| = f(C)$ указывает на образование поверхностных слоев ПАВ, при которых может быть достигнута оптимальная упаковка макромолекул полиэлектролита [11, 12].

Физико-химические свойства солей ГК зависят от различных факторов. Известно, что ГК являются pH-зависимыми системами [50, 51]. На адсорбционные

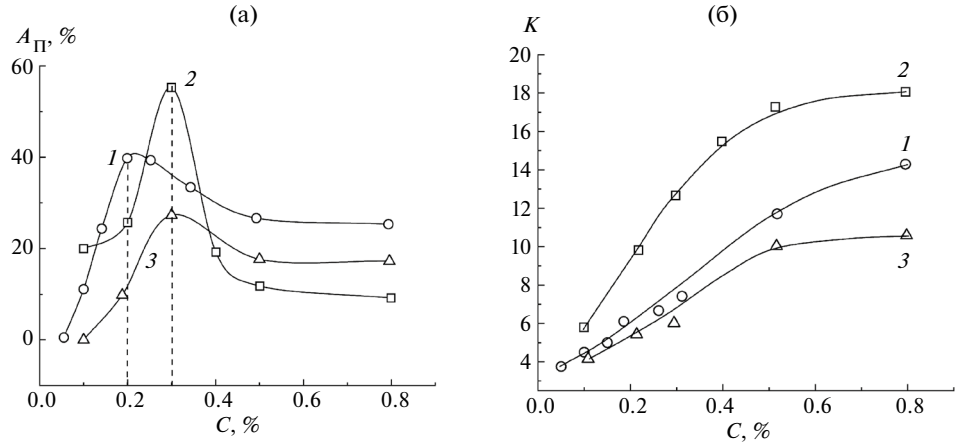


Рис. 1. Изменение устойчивости (а) и кратности (б) пен, образованных солями ГК от их концентрации: *1* – ГН, *2* – $ГН_{ГК+ПЭГ}$, *3* – $ГН_{ГК+мочевина}$

Fig. 1. Change in stability (a) and expansion ratio (б) of foams formed by sodium humate depending on their concentration: *1* – SH, *2* – SH_{HA+PEG}, *3* – $SH_{HA+urea}$

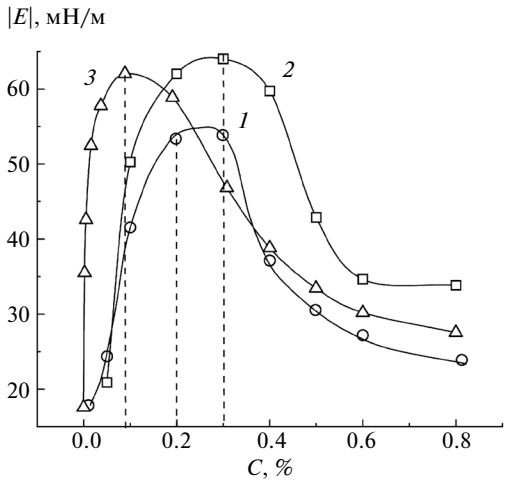


Рис. 2. Изменение величины модуля вязкоупругости от концентрации растворов солей ГК: *1* – ГН, *2* – $ГН_{ГК+ПЭГ}$, *3* – $ГН_{ГК+мочевина}$. Частота осцилляции капли 0.1 Гц

Fig. 2. Change in the value of viscoelasticity modulus of sodium humate solutions: *1* – SH, *2* – SH_{HA+PEG}, *3* – $SH_{HA+urea}$. The droplet oscillation frequency is 0.1 Hz

характеристики поверхностных слоев ГН существенное влияние оказывает pH среды как действие сильных электролитов (HCl и NaOH) [48, 49]. При уменьшении pH среды, в нейтральной и слабокислой области pH, поверхностная активность солей ГК увеличивается. Однако при pH $\leqslant$ 2 гуминовые вещества осаждаются за счет нейтрализации отрицательных зарядов их молекул [50, 51], что приводит к росту поверхностного натяжения [12].

Были изучены зависимости устойчивости и кратности водных пен от pH растворов нативного и модифицированных ГН, которые приведены на рис. 3. Максимальные значения стабильности и кратности пены достигаются в нейтральной области pH для раствора нативного ГН, при pH 7.0. При pH < 7 величина $A_П$ резко снижается для немодифицированного образца ГН. Зависимости устойчивости и кратности пен от pH растворов для аминированных и этоксиаминированных ГН также являются функциями с максимумами. Как следует из этого рисунка, аминированный ($ГН_{ГК+мочевина}$) и этоксиаминированный ($ГН_{ГК+ПЭГ+мочевина}$) образцы проявляют бóльшую устойчивость и кратность пен при значениях pH раствора в слабокислой области (pH 3–5).

Зависимости изменения величины модуля вязкоупругости от pH среды при постоянном значении концентрации солей ГК приведены на рис. 4.

Смещения значений максимумов функций для зависимостей $|E| = f(C_{ГН})$ для исследуемых растворов солей ГК повторяют ход зависимостей $A_П = f(C_{ГН})$ при варьировании значений pH среды. Максимальные значения величины модуля вязкоупругости для нативного ГН наблюдаются в нейтральной области, при pH 6. Для модифицированных ГН, содержащих аминогруппы, максимумы значений величины $|E|$, аналогичны зависимостям устойчивости пен, сдвинуты в область слабокислых значений, pH 3–4.

Такой характер зависимостей аминосодержащих ГН ($A_П$, $K = f(pH)$ и $|E| = f(pH)$), вероятно, связан с введением аминогрупп в структуру макромолекул ГК, поскольку заряд NH_3^+-групп в слабокислой области pH способен увеличивать их растворимость при наличии частично протонированных карбоксильных и гидроксильных групп. Причем для аминированного образца максимальная устойчивость пены наблюдается при

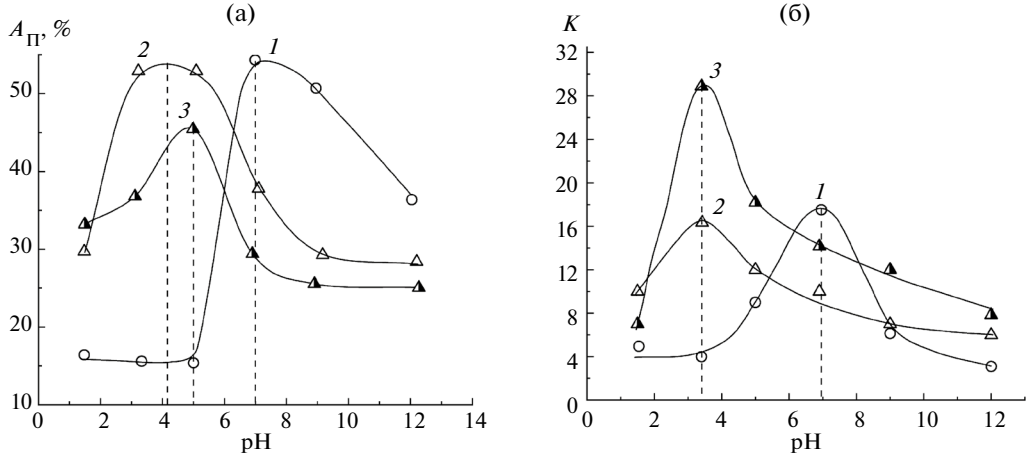


Рис. 3. Изменение устойчивости (а) и кратности (б) пен в зависимости от pH раствора солей ГК: *1* – ГН, *2* – $ГН_{ГК+мочевина}$, *3* – $ГН_{ГК+ПЭГ+мочевина}$. Концентрация растворов гуматов $C = 0.3\%$

Fig. 3. Change in stability (a) and expansion ratio (б) of foams depending on the pH of the sodium humate solution: *1* – SH, *2* – $SH_{HA+urea}$, *3* – $SH_{HA+PEG+urea}$. Concentration of sodium humate solutions $C = 0.3\%$

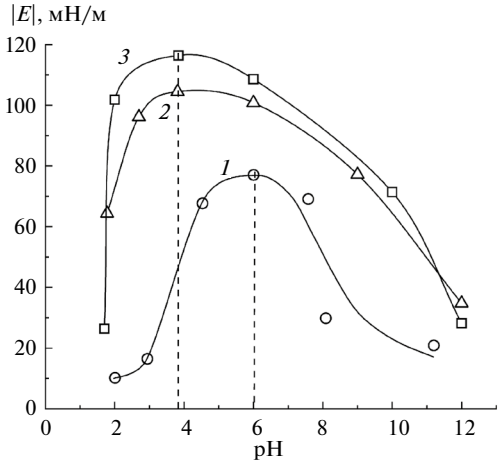


Рис. 4. Изменение величины модуля вязкоупругости в зависимости от pH среды: *1* – ГН, *2* – $ГН_{ГК+мочевина}$, *3* – $ГН_{ГК+ПЭГ+мочевина}$. Частота осцилляции капли 0.1 Гц. Концентрация растворов гуматов $C = 0.8\%$

Fig. 4. Change in the value of viscoelasticity modulus depending on the pH: *1* – SH, *2* – $SH_{HA+urea}$, *3* – $SH_{HA+PEG+urea}$. The droplet oscillation frequency is 0.1 Hz. Concentration of sodium humate solutions $C = 0.8\%$

pH 4, а для этоксиаминированного образца – при pH 5, что, очевидно, связано с большим количеством и доступностью аминогрупп в аминогумате натрия по сравнению с этоксиаминогуматом натрия.

Уменьшение заряда поверхностного слоя приводит к уменьшению электростатической составляющей адсорбционного барьера и позволяет выйти на поверхность дополнительному количеству ПАВ, что и приводит к заметному росту устойчивости пен и величины дилатационной вязкоупругости. В этом случае проявляется барьерный эффект при адсорбции ПАВ, который обусловлен существованием вблизи границы раздела фаз энергетического адсорбционного барьера, включающего в себя электростатические и неэлектростатические взаимодействия между молекулами ПАВ. Поверхностный барьер определяет замедление перехода молекул ПАВ из приповерхностного слоя в поверхностный [52].

В кислой области pH растворов снижение устойчивости и кратности пен, а также величин модуля вязкоупругости может быть связано с агрегацией макромолекул солей ГК вследствие полной блокировки зарядов карбоксильных групп вплоть до выпадения их в осадок в сильнокислой области.

Для усиления эффективности действия основного ПАВ часто применяют вспомогательные ПАВ (cosurfactants или со-ПАВ), в качестве которых могут быть использованы различные низкомолекулярные вещества, такие как спирты, диолы, кислоты [53–55].

Было исследовано влияние спирта в качестве со-ПАВ или со-растворителя на свойства растворов солей ГК и их стабилизирующую способность.

На рис. 5 приведены зависимости устойчивости и кратности пен, образованных водными растворами нативного и этоксилированного ГН от концентрации этанола. Устойчивость пен значительно возрастает, когда в составе раствора содержание этанола достигает 10–20 об. %. Причем этоксилированный ГН способен к образованию значительно более устойчивой пены ($A_П$ = 90%) при содержании этанола 20 об. %, тогда как раствор нативного ГН образует максимально устойчивую пену ($A_П$ = 70%) при концентрации спирта 10 об. %. Как следует из рис. 5б, кратность пен повторяет ход зависимости $A_П = f(C_{СП})$.

Дальнейшее увеличение концентрации этанола в растворе выше 10–20% приводит к резкому падению устойчивости пен в системах, содержащих как нативный ГН, так и этоксилированный образец. В этом случае добавка спирта действует уже не как со-ПАВ, а как сорастворитель, который оказывает пеногасящее действие [56].

Внедрение этоксилированных фрагментов в структуру ГК увеличивает алифатическую составляющую макромолекулы и тем самым способствует росту способности макромолекул ГН к адсорбции на границе раздела раствор-воздух [11, 12], что приводит к увеличению устойчивости пены.

Следует отметить, что в случае добавки спирта не удается получить корреляции между стабильностью пен и поверхностными реологическими характеристиками систем. Внедрение в поверхностный слой полиэлектролита низкомолекулярного компонента в качестве со-ПАВ способствует снижению поверхностного натяжения, но не способствует образованию прочной пленки на границе раздела фаз (рис. 6). Это согласуется с данными работы [47], где показано, что для растворов многих низкомолекулярных ПАВ не прослеживается прямой зависимости между стабильностью пены и поверхностной дилатационной вязкоупругостью.

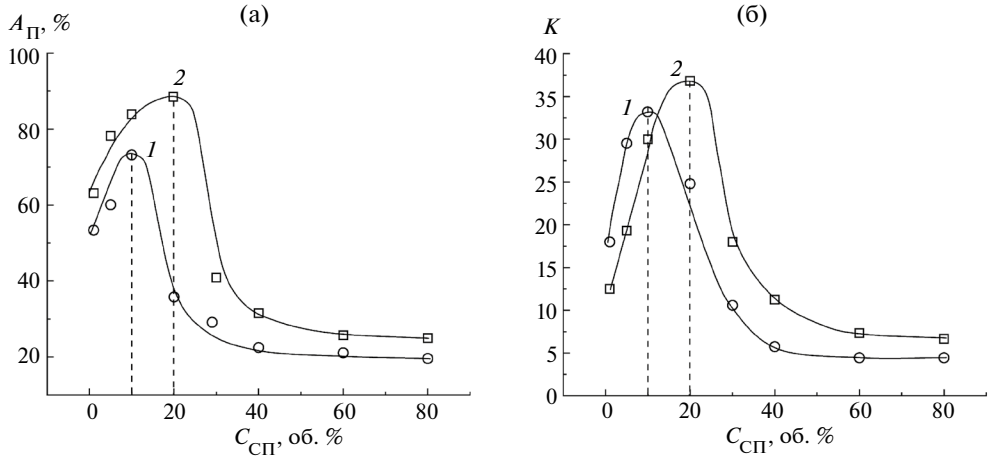


Рис. 5. Изменение устойчивости (а) и кратности (б) пен, образованных солями ГК с добавками этанола: *1* – ГН, *2* – $ГН_{ГК+ПЭГ}$. Концентрация солей ГК $C_{ГН}$ = 0.3%

Fig. 5. Change in stability (a) and expansion ratio (б) of foams formed by sodium humate upon addition of ethanol: *1* – SH, *2* – SH_{HA+PEG}. Concentration of sodium humate solutions C_{SH} = 0.3%

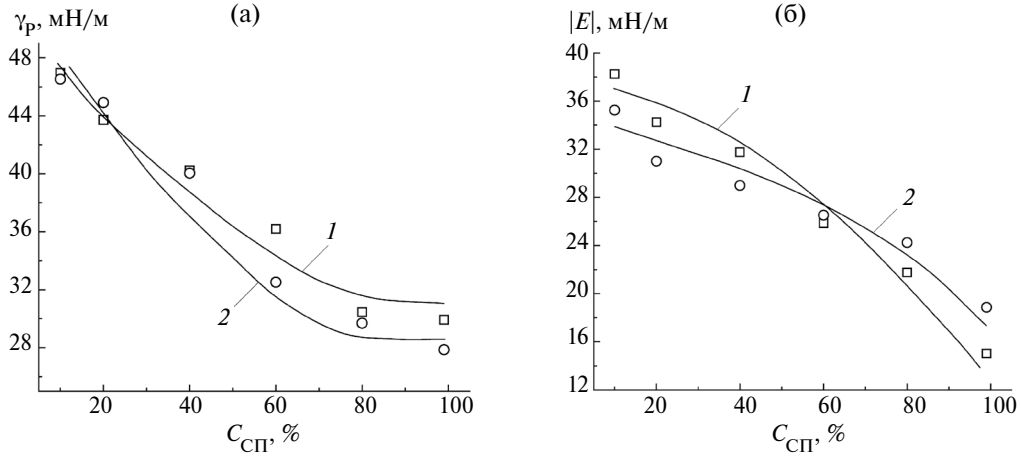


Рис. 6. Изменение равновесного поверхностного натяжения (а) и модуля вязкоупругости (б) растворов солей ГК от концентрации этанола на границе с воздухом: *1* – ГН, *2* – $ГН_{ГК+ПЭГ}$. Частота осцилляции капли 0.1 Гц. Концентрация солей ГК 0.3 масс. %

Fig. 6. Change in the equilibrium surface tension (a) and viscoelastic modulus (б) of sodium humate solutions depending on the ethanol concentration at the air interface: *1* – SH, *2* – SH_{HA+PEG}. Droplet oscillation frequency is 0.1 Hz. Sodium humate concentration is 0.3 wt %

Эмульгирующие свойства солей нативных и модифицированных гуминовых кислот и смесей ПАВ

Стабилизирующая способность химических добавок также связана с поведением реагентов в составе эмульсий на границе раздела фаз.

Были приготовлены прямые эмульсии ароматического (толуол) и алифатического (октан) углеводородов с водными растворами солей нативных и модифицированных форм ГК.

Как следует из данных, приведенных на рис. 7, для нативного ГН стабильность эмульсии возрастает при увеличении концентрации стабилизаторов. Количество устойчивой эмульсии (толуол + вода + ГН) значительно выше по сравнению с эмульсиями (октан + вода + ГН). Это может быть связано с выраженной ароматической составляющей соли нативной ГК [11, 12] и поэтому лучшей адсорбцией ее на каплях ароматического углеводорода. Максимальное количество стабильной эмульсии, $A_{ЭМ} = 30–45\%$, образуется при концентрации $C_{ГН} \geqslant 0.5\%$.

Стабилизирующая способность этоксилированного ГН существенно отличается от действия нативного ГН. Наличие в макромолекуле ГН выраженной этоксилированной составляющей увеличивает количество алифатических фрагментов в макромолекулах и поэтому усиливает способность к адсорбции на каплях, как ароматического углеводорода, так и на каплях алифатического углеводорода. Устойчивость эмульсий с добавками в водную фазу этоксилированного ГН достигает 90% в эмульсиях ($ГН_{ГК+ПЭГ}$ + толуол + вода) и 85% в эмульсиях ($ГН_{ГК+ПЭГ}$ + октан + вода) при концентрации полиэлектролитов $C_{ГН} \geqslant 0.5\%$.

Зависимости изменения стабильности эмульсий от pH раствора приведены на рис. 8 для систем толуол–вода и октан–вода. Здесь также прослеживается сдвиг максимальной величины стабильности эмульсий, с ГН, содержащими аминогруппы ($ГН_{ГК+мочевина}$ и $ГН_{ГК+ПЭГ-6000+мочевина}$), в сторону слабокислых значений pH.

При использовании этанола в качестве со-ПАВ при получении эмульсий, образованных солями ГК, как показано на рис. 9, этоксилированный ГН способствует значительно более эффективной стабилизации эмульсий по сравнению с нативной формой ГН. Максимальный стабилизирующий эффект проявляется при концентрации этанола 10 об. % для нативного и 20 об. % для этоксилированного ГН.

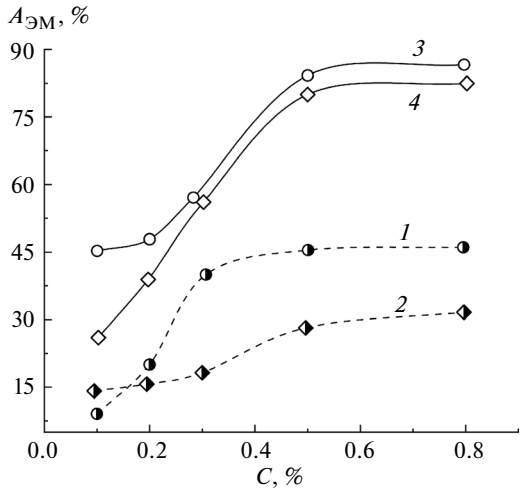


Рис. 7. Зависимость устойчивости эмульсий от концентраций растворов солей ГК: ГН в системах толуол + вода (*1*), октан + вода (*2*); $ГН_{ГК+ПЭГ}$ в системах толуол + вода (*3*), октан + вода (*4*)

Fig. 7. Dependence of emulsion stability on the concentrations of sodium humate solutions: SH in the systems toluene + water (*1*), octane + water (*2*); SH_{HA+PEG} in the systems toluene + water (*3*), octane + water (*4*)

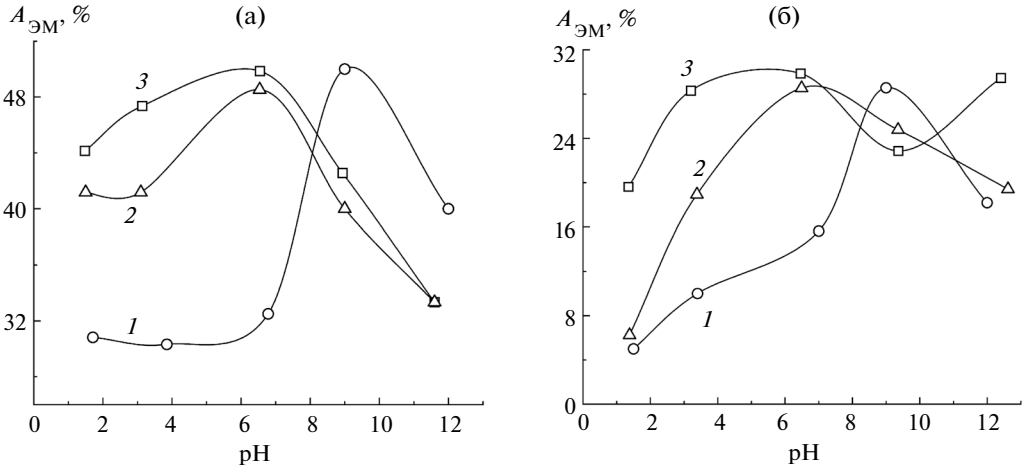


Рис. 8. Устойчивость эмульсий в зависимости от pH растворов в системах толуол + вода (а), октан + вода (б): *1* – ГН, *2* – $ГН_{ГК+мочевина}$; *3* – $ГН_{ГК+ПЭГ-6000+мочевина}$. Концентрация ГН 0.3%

Fig. 8. Emulsion stability depending on the pH of solutions in the toluene + water (a) and octane + water (б) systems: *1* – SH, *2* – $SH_{HA+urea}$; *3* – $SH_{HA+PEG-6000+urea}$. Sodium humate concentration: 0.3%

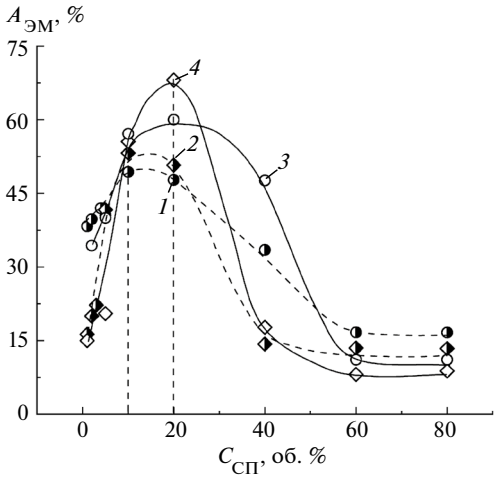


Рис. 9. Устойчивость эмульсий в зависимости от концентраций этанола в растворах солей ГК: ГН в системах толуол + вода (*1*), октан + вода (*2*), $ГН_{ГК+ПЭГ}$ в системах толуол + вода (*3*), октан + вода (*4*). Концентрация ГН 0.3%

Fig. 9. Stability of emulsions depending on the concentration of ethanol in sodium humate solutions: SH in systems toluene + water (*1*), octane + water (*2*), SH_{HA+PEG} in systems toluene + water (*3*), octane + water (*4*). Concentration of sodium humates 0.3%

В этом случае наблюдается совпадение концентрационных диапазонов при образовании максимально стабильных пен и эмульсий при добавлении спирта (рис. 5).

Разница в поведении растворов солей ГК как стабилизаторов пен и эмульсий может быть обусловлена различиями в структуре макромолекул исходного и модифицированных образцов. Особенности поведения модифицированных образцов ГК обусловлены протеканием механохимических реакций, приводящих к появлению в структуре макромолекул новых функциональных групп. Их отличия от немодифицированного образца определяются рядом причин. Прежде всего, это изменение величин средней молекулярной массы, перестройка макромолекул ГК в результате механохимических реакций, которая связана с преобразованием конденсированного ядра и линейных фрагментов, изменение гидрофильно-гидрофобного баланса, обусловленного внедрением новых гидрофильных функциональных групп, а также конформационная динамика полимерных цепей в поверхностном слое и/или в объеме раствора [11, 12].

Полученные характеристики пенообразующих и эмульгирующих свойств солей ГК могут быть рассмотрены как перспективные направления для использования, например, в некоторых технических областях. Так, известно, что соли нативных ГК могут использоваться в качестве флотореагентов при обогащении углей и некоторых других минералов [10, 57, 58]. В литературе описаны преимущества процесса флотации при использовании флотореагентов с изостроением углеводородных радикалов и наличием оксиэтилированных групп в структуре их молекул [59]. В этой связи полученные в лабораторных условиях экспериментальные результаты по способности этоксилированных ГН стабилизировать пены и эмульсии, как вещества с изостроением углеводородных радикалов, могут быть предложены для использования в качестве флотореагентов при пенной и эмульсионной флотации минералов.

Известно использование нативных форм солей ГК в качестве добавок в составе моющих средств [60, 61]. Также известно использование пен и эмульсий в качестве огнетушащих композиций [29, 62, 63]. Возможно, использование солей модифицированных ГК в составе моющих композиций и в составе пен и эмульсий в качестве дешевых и эффективных ПАВ для пожаротушения могло бы быть полезным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана высокая стабилизирующая способность солей ГК при образовании водных пен и макроэмульсий. Модифицированные формы солей ГК проявляют более выраженные возможности стабилизации дисперсных систем по сравнению с нативным образцом. Этоксилированные ГН являются эффективными стабилизаторами водных пен, а также эмульсий, образованных ароматическими и алифатическими углеводородами. Высокая стабилизирующая способность этоксилированного ГН обусловлена внедрением олигомерных фрагментов этоксигрупп в структуру макромолекул, что придает этоксилированному образцу ГН более выраженные вязкоупругие свойства поверхностного слоя по сравнению с нативным образцом.

Аминированные образцы ГН проявляют стабилизирующие свойства в составе пен и эмульсий при pH 3–5 за счет наличия аминогрупп в структуре макромолекул, способных приобретать положительный заряд (NH_3^+) в слабокислом диапазоне pH.

Нативный образец проявляет диспергирующие свойства при образовании пен и эмульсий в нейтральной области, при pH 6–7.

Выявлена взаимосвязь между стабильностью пен с применением в качестве пенообразователей натриевых солей нативного и этоксилированного образцов и значениями поверхностного дилатационного модуля вязкоупругости их растворов на границе раздела фаз.

Добавки этанола в раствор ГН в качестве со-ПАВ/сорастворителя при образовании пен и эмульсий способствуют увеличению стабилизирующих свойств этих соединений в диапазоне концентрации спирта 10–20 об. %. В этом случае не обнаружена корреляция между стабилизирующими свойствами солей ГК и поверхностными реологическими свойствами их растворов.

Предложены некоторые перспективные направления использования солей модифицированных ГК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Piccolo A. The supramolecular structure of humic substances. *Soil Sci*. 2001. Vol. 166. no. 11. Pp. 810–832. https://doi.org/10.1097/00010694-200111000-00007
2. Fedotov G.N., Shoba S.A. On the nature of humic substances. *Eurasian Soil Sci.* 2015. Vol. 48. no. 12. Pp. 1292–1299. https://doi.org/10.1134/S1064229315120066
3. Хилько С.Л., Ковтун А.И., Файнерман В.Б. и др. Адсорбционные и реологические характеристики солей гуминовых кислот на границе раздела жидкость–газ. *Коллоидный журнал*. 2010. Т. 72. № 6. С. 851–859.
4. Dmitrieva E., Efimova E., Syundyukova K. et al. Surface properties of humic acids from peat and sapropel of increasing transformation. *Environ. Chem. Lett.* 2015. Vol. 13. no. 2. Pp. 197–202. https://doi.org/10.1007/s10311-015-0497-3
5. Лиштван И.И., Косаревич И.В., Маль С.С. Буровые растворы на основе модифицированного торфа. *Торфяная промышленность*. 1984. № 1. С. 22–24.
6. Хилько С.Л., Титов Е.В. Пластифицирование водоугольных суспензий солями гуминовых кислот. *Коллоидный журнал*. 1995. Т. 57. № 6. С. 873–877.
7. Хилько С.Л., Титов Е.В. Получение и реологические свойства эмульсионных топливных композиций на основе гудронов. *Журнал прикладной химии*. 2000. Т. 73. № 8. С. 1383–1386.
8. Хилько С.Л., Титов Е.В. Способ получения и реологические свойства суспензионного топлива на основе бурого угля. *Химия твердого топлива*. 2001. № 1. С. 78–87.
9. Zhi Tang, Xiaoli Zhao, Tianhui Zhao et al. Magnetic nanoparticles interaction with humic acid: in the presence of surfactants. *Environ. Sci. Technol*. 2016. Vol. 50. no. 16. Pp. 8640–8648. https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01749
10. Шишмина Л.В., Чухарева Н.В., Кравцов А.В. Влияние торфяных гуматов на флотацию угля. *Кокс и химия*. 2002. № 2. С. 7–9.
11. Хилько С.Л., Рогатко М.И., Макарова Р.А. и др. Особенности формирования адсорбционных слоев продуктов механохимической модификации гуминовых кислот на границе раздела жидкость–газ. *Коллоидный журнал*. 2020. Т. 82. № 6. С. 749–760. https://doi.org/10.31857/S0023291220060063
12. Хилько С.Л., Шелест В.С., Рогатко М.И. и др. Механохимический синтез этоксиаминогуминовых кислот и поверхностно-активные свойства их растворов на границе с воздухом. *Коллоидный журнал*. 2023. Т. 85. № 6. С. 824–836. https://doi.org/10.31857/S0023291223600840
13. Rosen M.J. Foaming and antifoaming by aqueous solutions of surfactants. In *Surfactants and Interfacial Phenomena*, New Jersey: John Wiley & Sons, 2004. Pp. 277–302. https://doi.org/10.1002/0471670561.ch7
14. Вилкова Н.Г. *Свойства пен и методы их исследования*. Пенза: ПГУАС, 2013.
15. Arnaudova T., Mitrinova Z., Denkov N. et al. Foamability and foam stability of oily mixtures. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp*. 2022. Vol. 653. P. 129987. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129987
16. Pugh R.J. Foaming, foam films, antifoaming and defoaming. *Adv. Colloid Interface Sci.* 1996. Vol. 64. Pp. 67–142. https://doi.org/10.1016/0001-8686(95)00280-4
17. Beneventi D., Carre B., Gandini A. Role of surfactant structure on surface and foaming properties. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp*. 2001. Vol. 189. nos. 1–3. Pp. 65–73. https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00602-1
18. Amankeldi F., Issakhov M., Pourafshary P. et al. Foam stabilization by surfactant/SiO_2 composite nanofluids. *Colloids Interfaces*. 2023. Vol. 7. no. 3. P. 57. https://doi.org/10.3390/colloids7030057
19. Bhattacharyya A., Monroy F., Langevin D. et al. Surface rheology and foam stability of mixed surfactant–polyelectrolyte solutions. *Langmuir.* 2000. Vol. 16. no. 23. Pp. 8727–8732. https://doi.org/10.1021/la000320w
20. Petkova R., Tcholakova S., Denkov N.D. Foaming and foam stability for mixed polymer–surfactant solutions: effects of surfactant type and polymer charge. *Langmuir*. 2012. Vol. 28. no. 11. Pp. 4996–5009. https://doi.org/10.1021/la3003096
21. Ерасов В.С., Плетнев М.Ю., Покидько Б.В. Стабильность и реология пен, содержащих микробный полисахарид, частицы кремнезема и бентонитовой глины. *Коллоидный журнал*. 2015. Т. 77. № 5. С. 625–633. https://doi.org/10.7868/S0023291215050079
22. Denkov N., Tcholakova S., Politova-Brinkova N. Physicochemical control of foam properties. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2020. Vol. 50. P. 101376. https://doi.org/10.1016/j.cocis.2020.08.001
23. Folmer B.M., Kronberg B. Effect of surfactant-polymer association on the stabilities of foams and thin films: sodium dodecyl sulfate and poly(vinylpyrrolidone). *Langmuir.* 2000. Vol. 16. no. 14. Pp. 5987–5992. https://doi.org/10.1021/la991655k
24. Eftekhari A.A., Krastev R., Farajzadeh R. Foam stabilized by fly ash nanoparticles for enhancing oil recovery. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. Vol. 54. no. 50. Pp. 12482–12491. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03955

25. Belhaij A., Al-Mahdy O. Foamability and foam stability of several surfactants solutions: the role of screening and flooding. *J. Pet. Environ Biotechnol.* 2015. Vol. 6. no. 4. P. 1000227. https://doi.org/10.4172/2157-7463.1000227
26. Rüegg R., Schmid T., Hollenstein L. et al. Effect of particle characteristics and foaming parameters on resulting foam quality and stability. *LWT.* 2022. Vol. 167. P. 113859. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.113859
27. Murray B.S., Durga K., Yusoff A. et al. Stabilization of foams and emulsions by mixtures of surface active food-grade particles and proteins. *Food Hydrocoll.* 2011. Vol. 25. no. 4. Pp. 627–638. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2010.07.025
28. Svatovskaya L.B., Sychova A.M., Soloviova V.Y. et al. Obtaining foam concrete applying stabilized foam. *Indian J. Sci. Technol.* 2016. Vol. 9. no. 42. P. 104304. https://doi.org/10.17485/ijst/2016/v9i42/104304
29. Любимов В.Н., Скушникова А.И. Использование водорастворимых полимеров для повышения устойчивости противопожарных пен. *Безопасность в техносфере.* 2014. Т. 3. № 4. С. 55–59. https://doi.org/10.12737/5305
30. Farkas D., Kállai-Szabó N., Antal I. Foams as carrier systems for pharmaceuticals and cosmetics. *Acta Pharm. Hung.* 2019. Vol. 89. no. 1. Pp. 5–15. https://doi.org/10.33892/aph.2019.89.5-15
31. Буров В.Е., Пойлов В.З., Сажина М.М. и др. Влияние ультразвука на пенообразующие композиции реагентов, используемых при флотации руд. *Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология».* 2022. Т. 65. № 9. С. 81–89. https://doi.org/10.6060/ivkkt.20226509.6624
32. Rosen M.J. Emulsification by surfactants. In *Surfactants and Interfacial Phenomena*, New Jersey: John Wiley & Sons, 2004. Pp. 303–331. https://doi.org/10.1002/0471670561.ch8
33. Kamba E.A., Itodo U., Ogah E. Utilization of different emulsifying agents in the preparation and stabilization of emulsions. *Int. J. Mater. Chem.* 2013. Vol. 3. no. 4. Pp. 69–74. https://doi.org/10.5923/j.ijmc.20130304.01
34. Nushtaeva A.V. Stabilization of water-in-oil emulsions with complex of silica particles and hexylamine. *Nanosyst.: Phys., Chem., Math.* 2015. Vol. 6. no. 5. Pp. 726–732. https://doi.org/10.17586/2220-8054-2015-6-5-726-732
35. Desbrières J., Bousquet C., Babak V. Surfactant–chitosan interactions and application to emulsion stabilization. *Cellul. Chem. Technol.* 2010. Vol. 44. no. 9. Pp. 395–406. https://doi.org/10.1016/j.cellsec.2010.07.002
36. Binks B.P, Rodrigues J.A., Frith W.J. Synergistic interaction in emulsions stabilized by a mixture of silica nanoparticles and cationic surfactant. *Langmuir.* 2007. Vol. 23. no. 7. Pp. 3626–3636. https://doi.org/10.1021/la0634600
37. Sanatkaran N., Masalova I. Interfacial behavior of oil/oil and oil/water soluble binary surfactants and their effect on stability of highly concentrated W/O emulsions. *Colloid J.* 2015. Vol. 77. no. 1. Pp. 77–81. https://doi.org/10.1134/S1061933X15010135
38. Sivapratha S., Sarkar P. Multiple layers and conjugate materials for food emulsion stabilization. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 2018. Vol. 58. no. 6. Pp. 877–892. https://doi.org/10.1080/10408398.2016.1227765
39. Caritá A.C., de Azevedo J.R., Buri M.V. et al. Stabilization of vitamin C in emulsions of liquid crystalline structures. *Int. J. Pharm.* 2021. Vol. 592. P. 120092. https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2020.120092
40. Takasu M., Shiroya T., Takeshita K. et al. Preparation of colored latex containing oil-soluble dyes with high dye content by mini-emulsion polymerization. *Colloid Polym. Sci.* 2003. Vol. 282. Pp. 119–126. https://doi.org/10.1007/s00396-003-0902-5
41. Akbari S., Nour A.H. Emulsion types, stability mechanisms and rheology: A review. *International Journal of Innovative Research and Scientific Studies.* 2018. Vol. 1. no. 1. Pp. 11–17. https://doi.org/10.53894/ijirss.v1i1.4
42. Loglio G., Pandolfini P., Miller R. Drop and bubble shape analysis as a tool for dilational rheological studies of interfacial layers. In Möbius D., Miller R. (eds.). *Studies in Interface Science*. 2001. Vol. 11. Pp. 439–483. https://doi.org/10.1016/S1383-7303(01)80038-7
43. Zholob S.A., Makievski A.V., Miller R. et al. Optimisation of calculation methods for determination of surface tensions by drop profile analysis tensiometry. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2007. Vol. 134–135. Pp. 322–329. https://doi.org/10.1016/j.cis.2007.04.011
44. Monteux C., Fuller G.G., Bergeron V. Shear and dilational surface rheology of oppositely charged polyelectrolyte/surfactant microgels adsorbed at the air–water interface. Influence on foam stability. *J. Phys. Chem. B.* 2004. Vol. 108. no. 42. Pp. 16473–16482. https://doi.org/10.1021/jp047462+
45. Vishal B. Foaming and rheological properties of aqueous solutions: an interfacial study. *Rev. Chem. Eng.* 2023. Vol. 39. no. 2. Pp. 271–295. https://doi.org/10.1515/revce-2020-0060
46. Hollenbach R., Oeppling S., Delavault A. et al. Comparative study on interfacial and foaming properties of glycolipids in relation to the gas applied for foam generation. *RSC Adv.* 2021. Vol. 11. no. 54. Pp. 34235–34244. https://doi.org/10.1039/D1RA06190A

47. Fruhner H., Wantke K.-D., Lunkenheimer K. Relationship between surface dilational properties and foam stability. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2000. Vol. 162. nos. 1–3. Pp. 193–202. https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00202-2

48. Terashima M., Fukushima M., Tanaka S. Influence of pH on the surface activity of humic acid: micelle-like aggregate formation and interfacial adsorption. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2004. Vol. 247. nos. 1–3. Pp. 77–83. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.08.028

49. Yates L.M. von Wandruszka R. Effects of pH and metals on the surface tension of aqueous humic materials. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1999. Vol. 63. no. 6. Pp. 1645–1649. https://doi.org/10.2136/sssaj1999.6361645x

50. Хилько С.Л., Титов Е.В., Федосеева А.А. Влияние сильных электролитов на водные растворы Na-солей нативных и сульфированных гуматов натрия. *Коллоидный журнал*. 2001. Т. 63. № 5. С. 706–710.

51. Лиштван И.И., Круглицкий Н.Н., Третинник В.Ю. *Физико-химическая механика гуминовых веществ*. Минск: Наука и техника, 1976.

52. Файнерман В.Б. Кинетика формирования адсорбционных слоев на границе раздела раствор–воздух. *Успехи химии*. 1985. Т. 54. № 10. С. 1613–1631. https://doi.org/10.1070/RC1985v054n10ABEH003150

53. Wei Qiang, Ling Zhao, Tao Liu et al. Systematic study of alcohols based co-blowing agents for polystyrene foaming in supercritical CO_2: toward the high efficiency of foaming process and foam structure optimization. *J. Supercrit. Fluids*. 2020. Vol. 158. P. 104718. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.104718

54. Ande S.N., Sonone K.B., Bakal R.L. et al. Role of surfactant and co-surfactant in microemulsion: a review. *Res. J. Pharm. Technol.* 2022. Vol. 15. no. 10. Pp. 4829–4834. https://doi.org/10.52711/0974-360X.2022.00811

55. Suk-Young Choi, Seong-Geun Oh, Seong-Youl Bae et al. Effect of short-chain alcohols as co-surfactants on pseudo-ternary phase diagrams containing lecithin. *Korean J. Chem. Eng.* 1999. Vol. 16. no. 3. Pp. 377–381. https://doi.org/10.1007/BF02707128

56. Кругляков П.М. Механизмы пеногасящего действия. *Успехи химии*. 1994. Т. 63. № 6. С. 493–505. https://doi.org/10.1070/RC1994v063n06ABEH000098

57. Мандров Г.А., Клишин В.И., Патраков Ю.Ф. и др. Оценка флотационной активности продуктов электрохимического окисления лигно-гуминовых кислот при обогащении высокозольных угольных шламов. *Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал)*. 2013. № S6. С. 383–386.

58. Бабенко С.А. Влияние гуминовых кислот на флотацию ильменита и циркона. *Известия Томского политехнического института*. 1975. Т. 250. С. 43–47.

59. Саблин А.В. *Интенсификация флотации углей на основе применения реагентов с изостроением углеводородных радикалов и оксиэтилированными группами*: автореф. дисс. ... канд. хим. наук. Магнитогорск, 2009.

60. Патент 2710362 Россия, МПК C11D 9/04, C11D 9/20, C11D 9/44, C11D 9/22. Мыло туалетное. Заявл. 26.03.2019. Опубл. 26.12.2019 / Сороколетов О.Н., Федосеев В.И., Федосеев Д.В. Бюл. № 36. 8 с.

61. Патент 2394556 Россия, МПК A61K 8/97, A61Q 5/12. Гуминовый концентрат, содержащий гуминовые кислоты, способ его получения и состав для ухода за волосами и кожей головы. Заявл. 05.12.2008. Опубл. 20.07.2010 / Некрасова В.Б., Тарашкевич Н.В. Бюл. № 20. 9 с.

62. Хиль Е.И., Шароварников А.Ф. Влияние природы пенообразователей на огнетушащую эффективность пены низкой кратности. *Пожаровзрывобезопасность*. 2016. Т. 25. № 2. С. 69–74. https://doi.org/10.18322/PVB.2016.25.02.69-74

63. Илюшов Н.Я. *Пожаровзрывобезопасность. Огнетушащие вещества*. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2016.

REFERENCES

1. Piccolo A. The supramolecular structure of humic substances. *Soil Sci.* 2001;**166**(11):810–832. https://doi.org/10.1097/00010694-200111000-00007

2. Fedotov G.N., Shoba S.A. On the nature of humic substances. *Eurasian Soil Sci.* 2015;**48**(12):1292–1299. https://doi.org/10.1134/S1064229315120066

3. Khil'ko S.L., Kovtun A.I., Fainerman V.B. et al. Adsorption and rheological characteristics of humic acid salts at liquid–gas interfaces. *Colloid J.* 2010;**72**(6):857–865. https://doi.org/10.1134/S1061933X10060189

4. Dmitrieva E., Efimova E., Syundyukova K. et al. Surface properties of humic acids from peat and sapropel of increasing transformation. *Environ. Chem. Lett.* 2015;**13**(2):197–201. https://doi.org/10.1007/s10311-015-0497-3

5. Lishtvan I.I., Kosarevich I.V., Mal S.S. Burovye rastvory na osnove modifitsirovannogo torfa [Drilling fluids based on modified peat]. *Torfianaia promyshlennost* [*Peat Industry*]. 1984;(1):22–24. (In Russ.).

6. Khil'ko S.L., Titov E.V. Plastification of water-coal suspensions by the salts of humic acids. *Colloid J.* 1995;**57**(6):828–832.
7. Khil'ko S.L., Titov E.V. Preparation and rheological properties of emulsion fuel formulations based on asphalts. *Russ. J. Appl. Chem.* 2000;**73**(8):1458–1461.
8. Khil'ko S.L., Titov E.V. Suspension fuel based on brown coal. A method of production and rheological characteristics. *Solid Fuel Chem.* 2001;**35**(1):71–79.
9. Zhi Tang, Xiaoli Zhao, Tianhui Zhao et al. Magnetic nanoparticles interaction with humic acid: in the presence of surfactants. *Environ. Sci. Technol.* 2016;**50**(16):8640–8648. https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01749
10. Shishmina L.V., Chukhareva N.V., Kravtsov A.V. Vliianie torfianykh gumatov na flotatsiiu uglia [Influence of peat humates on flotation of coal]. *Koks i khimiia* [*Coke Chem.*]. 2002;(2):7–9. (In Russ.).
11. Khil'ko S.L., Rogatko M.I., Makarova R.A. et al. Specific features of the formation of adsorption layers from products of mechanochemical modification of humic acids at a liquid–gas interface. *Colloid J.* 2020;**82**(6):746–757. https://doi.org/10.1134/S1061933X2006006X
12. Khil'ko S.L., Shelest V.S., Rogatko M.I. et al. Mechanochemical synthesis of ethoxyaminohumic acids and surface-active properties of their solutions at solution–air interface. *Colloid J.* 2023;**85**(6):1002–1013. https://doi.org/10.1134/s1061933x23600963
13. Rosen M.J. Foaming and antifoaming by aqueous solutions of surfactants. In *Surfactants and Interfacial Phenomena*, New Jersey: John Wiley & Sons, 2004:277–302. https://doi.org/10.1002/0471670561.ch7
14. Vilkova N.G. *Svoistva pen i metody ikh issledovaniia* [*Properties of foams and methods of their study*]. Penza: PGUAS, 2013.
15. Arnaudova T., Mitrinova Z., Denkov N. et al. Foamability and foam stability of oily mixtures. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2022;**653**:129987. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129987
16. Pugh R.J. Foaming, foam films, antifoaming and defoaming. *Adv. Colloid Interface Sci.* 1996;**64:**67–142. https://doi.org/10.1016/0001-8686(95)00280-4
17. Beneventi D., Carre B., Gandini A. Role of surfactant structure on surface and foaming properties. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2001;**189**(1–3):65–73. https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00602-1
18. Amankeldi F., Issakhov M., Pourafshary P. et al. Foam stabilization by surfactant/SiO_2 composite nanofluids. *Colloids Interfaces.* 2023;**7**(3):57. https://doi.org/10.3390/colloids7030057
19. Bhattacharyya A., Monroy F., Langevin D. et al. Surface rheology and foam stability of mixed surfactant–polyelectrolyte solutions. *Langmuir.* 2000;**16**(23):8727–8732. https://doi.org/10.1021/la000320w
20. Petkova R., Tcholakova S., Denkov N.D. Foaming and foam stability for mixed polymer–surfactant solutions: effects of surfactant type and polymer charge. *Langmuir.* 2012;**28**(11):4996–5009. https://doi.org/10.1021/la3003096
21. Erasov V.S., Pletnev M.Y., Pokidko B.V. Stability and rheology of foams containing microbial polysaccharide and particles of silica and bentonite clay. *Colloid J.* 2015;**77**(5):614–621. https://doi.org/10.1134/S1061933X15050075
22. Denkov N., Tcholakova S., Politova-Brinkova N. Physicochemical control of foam properties. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2020;**50**:101376. https://doi.org/10.1016/j.cocis.2020.08.001
23. Folmer B.M., Kronberg B. Effect of surfactant-polymer association on the stabilities of foams and thin films: sodium dodecyl sulfate and poly(vinylpyrrolidone). *Langmuir.* 2000;**16**(14):5987–5992. https://doi.org/10.1021/la991655k
24. Eftekhari A.A., Krastev R., Farajzadeh R. Foam stabilized by fly ash nanoparticles for enhancing oil recovery. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015;**54**(50):12482–12491. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03955
25. Belhaij A., Al-Mahdy O. Foamability and foam stability of several surfactants solutions: the role of screening and flooding. *J. Pet. Environ Biotechnol.* 2015;**6**(4):1000227. https://doi.org/10.4172/2157-7463.1000227
26. Rüegg R., Schmid T., Hollenstein L. et al. Effect of particle characteristics and foaming parameters on resulting foam quality and stability. *LWT.* 2022;**167**:113859. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.113859
27. Murray B.S., Durga K., Yusoff A. et al. Stabilization of foams and emulsions by mixtures of surface active food-grade particles and proteins. *Food Hydrocoll.* 2011;**25**(4):627–638. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2010.07.025
28. Svatovskaya L.B., Sychova A.M., Soloviova V.Y. et al. Obtaining foam concrete applying stabilized foam. *Indian J. Sci. Technol.* 2016;**9**(42):104304. https://doi.org/10.17485/ijst/2016/v9i42/104304
29. Liubimov V.N., Skushnikova A.I. Ispolzovanie vodorastvorimykh polimerov dlia povysheniia ustoichivosti protivopozharnykh pen [Using water-soluble polymers to improve the stability of fire-fighting foams]. *Bezopasnost v tekhnosfere* [*Safety in Technosphere*]. 2014;(4):55–59. (In Russ.). https://doi.org/10.12737/5305
30. Farkas D., Kállai-Szabó N., Antal I. Foams as carrier systems for pharmaceuticals and cosmetics. *Acta Pharm. Hung.* 2019;**89**(1):5–15. https://doi.org/10.33892/aph.2019.89.5-15

31. Burov V.E., Poilov V.Z., Sazhina M.M. et al. Vliianie ultrazvuka na penoobrazuiushchie kompozitsii reagentov, ispolzuemykh pri flotatsii rud [The influence of ultrasound on foaming compositions of reagents used in ore flotation]. *Izvestiia vysshikh uchebnykh zavedenii. Seriia "Khimiia i khimicheskaia tekhnologiia"* [*Russ. J. Chem. Chem. Technol.*]. 2022;**65**(9):81–89. (In Russ.). https://doi.org/10.6060/ivkkt.20226509.6624
32. Rosen M.J. Emulsification by surfactants. In *Surfactants and Interfacial Phenomena*, New Jersey: John Wiley & Sons, 2004:303–331. https://doi.org/10.1002/0471670561.ch8
33. Kamba E.A., Itodo U., Ogah E. Utilization of different emulsifying agents in the preparation and stabilization of emulsions. *Int. J. Mater. Chem*. 2013;**3**(4):69–74. https://doi.org/10.5923/j.ijmc.20130304.01
34. Nushtaeva A.V. Stabilization of water-in-oil emulsions with complex of silica particles and hexylamine. *Nanosyst.: Phys., Chem., Math*. 2015;**6**(5):726–732. https://doi.org/10.17586/2220-8054-2015-6-5-726-732
35. Desbrières J., Bousquet C., Babak V. Surfactant–chitosan interactions and application to emulsion stabilization. *Cellul. Chem. Technol.* 2010;**44**(9):395–406. https://doi.org/10.1016/j.cellsec.2010.07.002
36. Binks B.P, Rodrigues J.A., Frith W.J. Synergistic interaction in emulsions stabilized by a mixture of silica nanoparticles and cationic surfactant. *Langmuir*. 2007;**23**(7):3626–3636. https://doi.org/10.1021/la0634600
37. Sanatkaran N., Masalova I. Interfacial behavior of oil/oil and oil/water soluble binary surfactants and their effect on stability of highly concentrated W/O emulsions. *Colloid J.* 2015;**77**(1):77–81. https://doi.org/10.1134/S1061933X15010135
38. Sivapratha S., Sarkar P. Multiple layers and conjugate materials for food emulsion stabilization. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 2018;**58**(6):877–892. https://doi.org/10.1080/10408398.2016.1227765
39. Caritá A.C., de Azevedo J.R., Buri M.V. et al. Stabilization of vitamin C in emulsions of liquid crystalline structures. *Int. J. Pharm*. 2021;**592**:120092. https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2020.120092
40. Takasu M., Shiroya T., Takeshita K. et al. Preparation of colored latex containing oil-soluble dyes with high dye content by mini-emulsion polymerization. *Colloid Polym. Sci.* 2003;**282**(2):119–126. https://doi.org/10.1007/s00396-003-0902-5
41. Akbari S., Nour A.H. Emulsion types, stability mechanisms and rheology: A review. *International Journal of Innovative Research and Scientific Studies*. 2018;**1**(1):11–17. https://doi.org/10.53894/ijirss.v1i1.4
42. Loglio G., Pandolfini P., Miller R. Drop and bubble shape analysis as a tool for dilational rheological studies of interfacial layers. In Möbius D., Miller R. (eds.). *Studies in Interface Science*. 2001;**11**:439–452. https://doi.org/10.1016/S1383-7303(01)80038-7
43. Zholob S.A., Makievski A.V., Miller R. et al. Optimisation of calculation methods for determination of surface tensions by drop profile analysis tensiometry. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2007;**134–135**:322–329. https://doi.org/10.1016/j.cis.2007.04.011
44. Monteux C., Fuller G.G., Bergeron V. Shear and dilational surface rheology of oppositely charged polyelectrolyte/surfactant microgels adsorbed at the air–water interface. Influence on foam stability. *J. Phys. Chem. B.* 2004;**108**(42):16473–16482. https://doi.org/10.1021/jp047462+
45. Vishal B. Foaming and rheological properties of aqueous solutions: an interfacial study. *Rev. Chem. Eng.* 2023;**39**(2):271–295. https://doi.org/10.1515/revce-2020-0060
46. Hollenbach R., Oeppling S., Delavault A. et al. Comparative study on interfacial and foaming properties of glycolipids in relation to the gas applied for foam generation. *RSC Adv.* 2021;**11**(54):34235–34244. https://doi.org/10.1039/D1RA06190A
47. Fruhner H., Wantke K.-D., Lunkenheimer K. Relationship between surface dilational properties and foam stability. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2000;**162**(1–3):193–202. https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00202-2
48. Terashima M., Fukushima M., Tanaka S. Influence of pH on the surface activity of humic acid: micelle-like aggregate formation and interfacial adsorption. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2004;**247**(1–3):77–83. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.08.028
49. Yates L.M. von Wandruszka R. Effects of pH and metals on the surface tension of aqueous humic materials. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1999;**63**(6):1645–1649. https://doi.org/10.2136/sssaj1999.6361645x
50. Khil'ko S.L., Titov E.V., Fedoseeva A.A. The effect of strong electrolytes on aqueous solutions of sodium salts of native and sulfonated humic acids. *Colloid J.* 2001;**63**(5):645–648. https://doi.org/10.1023/A:1012319623489
51. Lishtvan I.I., Kruglitskii N.N., Tretinnik V.Iu. *Fiziko-khimicheskaia mekhanika guminovykh veshchestv* [*Physicochemical mechanics of humic substances*]. Minsk: Nauka i tekhnika, 1976.
52. Fainerman V.B. Kinetics of the formation of adsorption layers at a solution–air interface. *Russ. Chem. Rev.* 1985;**54**(10):948–959. https://doi.org/10.1070/RC1985v054n10ABEH003150

53. Wei Qiang, Ling Zhao, Tao Liu et al. Systematic study of alcohols based co-blowing agents for polystyrene foaming in supercritical CO_2: toward the high efficiency of foaming process and foam structure optimization. *J. Supercrit. Fluids*. 2020;**158**:104718. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.104718
54. Ande S.N., Sonone K.B., Bakal R.L. et al. Role of surfactant and co-surfactant in microemulsion: a review. *Res. J. Pharm. Technol.* 2022;**15**(10):4829–4834. https://doi.org/10.52711/0974-360X.2022.00811
55. Suk-Young Choi, Seong-Geun Oh, Seong-Youl Bae et al. Effect of short-chain alcohols as co-surfactants on pseudo-ternary phase diagrams containing lecithin. *Korean J. Chem. Eng.* 1999;**16**(3):377–381. https://doi.org/10.1007/BF02707128
56. Kruglyakov P.M. The mechanisms of antifoam action. *Russ. Chem. Rev.* 1994;**63**(6):471–482. https://doi.org/10.1070/RC1994v063n06ABEH000098
57. Mandrov G.A., Klishin V.I., Patrakov Iu.F. et al. Otsenka flotatsionnoi aktivnosti produktov elektrokhimicheskogo okisleniia ligno-guminovykh kislot pri obogashchenii vysokozolnykh ugolnykh shlamov [Evaluation of flotation activity of products of electrochemical oxidation of ligno-humic acids during enrichment of high-ash coal sludge]. *Gornyi informatsionno-analiticheskii biulleten (nauchno-tekhnicheskii zhurnal)* [*Mining Informational and Analytical Bulletin (scientific and technical journal)*]. 2013;(S6):383–386. (In Russ.).
58. Babenko S.A. Vliianie guminovykh kislot na flotatsiiu ilmenita i tsirkona [The influence of humic acids on the flotation of ilmenite and zircon]. *Izvestiia Tomskogo politekhnicheskogo instituta* [*Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*]. 1975;**250**:43–47. (In Russ.).
59. Sablin A.V. *Intensifikatsiia flotatsii uglei na osnove primeneniia reagentov s izostroeniem uglevodorodnykh radikalov i oksietilirovannymi gruppami* [*Intensification of coal flotation based on the use of reagents with isostructure of hydrocarbon radicals and oxyethylated groups*]: Cand. philos. sci. diss. Abstr. Magnitogorsk, 2009. (In Russ.).
60. Patent 2710362 Rossiia, MPK C11D 9/04, C11D 9/20, C11D 9/44, C11D 9/22. Mylo tualetnoe [Toilet soap]. Zaiavl. 26.03.2019. Opubl. 26.12.2019 / Sorokoletov O.N., Fedoseev V.I., Fedoseev D.V. Biul. no. 36. 8 p. (In Russ.).
61. Patent 2394556 Rossiia, MPK A61K 8/97, A61Q 5/12. Guminovyi kontsentrat, soderzhashchii guminovye kisloty, sposob ego polucheniia i sostav dlia ukhoda za volosami i kozhei golovy [Humic concentrate containing humic acids, a method for producing it and a composition for hair and scalp care]. Zaiavl. 05.12.2008. Opubl. 20.07.2010 / Nekrasova V.B., Tarashkevich N.V. Biul. no. 20. 9 p. (In Russ.).
62. Khil E.I., Sharovarnikov A.F. Vliianie prirody penoobrazovatelei na ognetushashchuiu effektivnost peny nizkoi kratnosti [The influence of the nature of foaming agents on the fire extinguishing efficiency of low expansion foam]. *Pozharovzryvobezopasnost* [*Fire and Explosion Safety*]. 2016;**25**(2):69–74. (In Russ.). https://doi.org/10.18322/PVB.2016.25.02.69-74
63. Iliushov N.Ia. *Pozharovzryvobezopasnost. Ognetushashchie veshchestva* [*Fire and explosion safety. Fire extinguishing agents*]. Novosibirsk: NGTU, 2016.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Хилько Светлана Леонидовна – канд. хим. наук; вед. науч. сотр., Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, Донецк, ДНР, Российская Федерация
E-mail: sv-hilko59@yandex.ru
https://orcid.org/0009-0000-0213-6487

Рогатко Марина Игоревна – мл. науч. сотр., Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, Донецк, ДНР, Российская Федерация
E-mail: marina.rogatko@mail.ru
https://orcid.org/0009-0005-1764-9193

ABOUT THE AUTHORS

Khil'ko, Svetlana L. – Cand. Sc. (Chemistry); Head Scientist Researcher, L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry, Donetsk, DPR, Russian Federation
E-mail: sv-hilko59@yandex.ru
https://orcid.org/0009-0000-0213-6487

Rogatko, Marina I. – Research Assistant, L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry, Donetsk, DPR, Russian Federation
E-mail: marina.rogatko@mail.ru
https://orcid.org/0009-0005-1764-9193

Поступила в редакцию 11.06.2026 г
После доработки 20.08.2026 г.
Принята к публикации 24.08.2026 г.

Received June 11, 2026
Revised August 20, 2026
Accepted August 24, 2026