

УДК 544.77

**ПОЛУЧЕНИЕ ОРГАНОМОДИФИЦИРОВАННОГО БЕНТОНИТА
ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ****Бортников С.В., Горенкова Г.А.***ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет имени Н.Ф. Катанова»,
Абакан, e-mail: svb@khsu.ru*

Специфика химического состава и строения природного алюмосиликата бентонита позволяет использовать его как основу для получения новых материалов с заданными свойствами путем химической модификации, в том числе при создании органоминеральных композиций. В лабораторных условиях получены модельные системы на основе бентонита месторождения Республики Хакасия «Десятый Хутор» с азотсодержащими органическими соединениями – оксалатом аммония, аминокислотой (глицином), белками (альбумином, желатином). Определены основные характеристики бентонита в исследуемых системах. Изменение концентрации обменных ионов в модельных системах свидетельствует о протекании процессов ионного обмена между катионами минерала и ионами аммония из растворов аммонийных солей. Аммонийная форма азота, содержащая углеводородный радикал в случае с аминокислотой, взаимодействует с алюмосиликатной структурой бентонита. Об этом свидетельствует изменение коллоидальности как характеристики степени дисперсности бентонита. В случае протонированной формы глицина наблюдалось существенное увеличение коллоидальности, как и при известном способе обогащения бентонита ионами натрия, аммония. Обогащение состава бентонита большими азотсодержащими органическими молекулами белков возможно в сочетании последних с поверхностно-активными веществами, образующими с белками ассоциаты с повышенной поверхностной активностью. Эксперимент показал, что азотсодержащие органические соединения способны поглощаться бентонитом как посредством ионного обмена с участием аммонийных ионов, так и путем адсорбции органического модификатора на поверхности глинистого минерала. Полученные результаты представляют интерес в плане создания органомодифицированного бентонита, в том числе обогащенного биогенным азотом в виде аминокислот, пептидов, белков.

Ключевые слова: бентонит, модификация, композиционные материалы, коллоидальность, азотсодержащие органические соединения, поверхностно-активные вещества

**PREPARATION OF ORGANOMODIFIED BENTONITE IN INTERACTION
WITH NITROGEN-CONTAINING COMPOUNDS****Bortnikov S.V., Gorenkova G.A.***Federal State-Funded Educational Institution of Higher Education «Katanov Khakass State University»,
Abakan, e-mail: svb@khsu.ru*

Specificity of the chemical composition and structure of natural aluminosilicate bentonite makes it possible to use it as a basis for the production of new materials with specified properties by chemical modification, including when creating organomineral compositions. In the laboratory conditions, model systems based on bentonite of the Khakassia Republic «Tenth Khutor» with nitrogen-containing organic compounds – ammonium oxalate, aminoacetic acid (glycine), proteins (albumin, gelatin) were obtained in the laboratory. The main characteristics of bentonite in the systems under investigation are determined. The change in the concentration of exchange ions in model systems indicates the occurrence of ion exchange processes between mineral cations and ammonium ions from solutions of ammonium salts. The ammonium form of nitrogen, containing a hydrocarbon radical in the case of aminoacetic acid, interacts with the aluminosilicate structure of bentonite. This is evidenced by a change in the colloidal activity as a characteristic of the degree of dispersion of bentonite. In the case of the protonated form of glycine, a significant increase in colloidal activity was observed, as in the known method of enriching bentonite with sodium and ammonium ions. Enrichment of the composition of bentonite with large nitrogen-containing organic molecules of proteins is possible in combination with the latter with surface-active substances, forming with proteins associates with increased surface activity. The experiment showed that nitrogen-containing organic compounds can be absorbed by bentonite both through ion exchange with the participation of ammonium ions and by adsorption of an organic modifier on the surface of a clay mineral. The results obtained are of interest in terms of creating organomodified bentonite, including enriched with biogenic nitrogen in the form of amino acids, peptides, proteins.

Keywords: bentonite, modification, composite materials, colloidal, nitrogen-containing organic compounds, surfactants

Среди природных глинистых минералов особое место занимают бентонитовые глины. Специфика химического состава и строения позволяет использовать их как основу для получения новых материалов с заданными свойствами путем химической модификации, в том числе при создании органоминеральных композиций.

В литературе известны примеры использования органических молекул в качестве

химического модификатора для изменения свойств природных алюмосиликатов [1–3]. Цель подобных исследований заключается в получении органоминеральных композиций, которые находят широкое практическое значение как потенциально активные сорбенты, а также в качестве матриц для синтеза полимеров и их дальнейшей химической модификации. Однако основной проблемой в данных исследованиях является задача

совместимости минеральной и органической составляющих в композитах. Природная глина, являясь гидрофильной, несовместима с гидрофобными органическими компонентами. Для использования глины в качестве наполнителя для получения органо-минеральных композитов необходимо придать ей органофильный характер. Достигается это путем модифицирования глины органическими веществами (органомодификаторами).

Вариантом решения проблемы получения органо-минеральных композитов может служить использование ионообменных способностей бентонита по отношению к различным ионам, в том числе к ионам органических производных. Так, известна и широко применяется на практике замена в бентоните двухвалентных ионов кальция и магния на более подвижные в водных средах одновалентные ионы натрия, что приводит к существенным изменениям в свойствах бентонита (активация природной бентонитовой глины карбонатом натрия). Логично предположить, что аналогичный эффект будут производить и другие катионы, в том числе катионы органических производных. Среди органических функциональных групп, способных образовывать однозарядный положительный ион, наибольший интерес представляет аминогруппа, которая при протонировании даёт аммониевый ион. Аминогруппа входит в состав большого числа органических и биоорганических соединений, в том числе аминов, аминокислот, пептидов и их производных.

Материалы и методы исследования

Материалом для исследования послужили образцы бентонитовой глины месторождения «Десятый Хутор», расположенного на территории Республики Хакасия. Минеральный состав исследуемого бентонита (объем. %): монтмориллонит – 70–72; гидрослюда – 1–2; каолинит – 7–8; кварц – 7–8; щелочной полевой шпат – 6–7; слюда – 4–5; кальцит – 1–2. Соотношение суммы ионов K^+ и Na^+ к сумме ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} – 0,17 [4].

Подготовка образцов и выполнение количественных измерений проводилось в соответствии с ГОСТ 28177-89 [5].

Определение коллоидальности бентонитовой порошка

Навеску бентонита массой 0,5 г помещали в мерную пробирку, приливали воду до общего объема 15 мл и взбалты-

вали до получения однородной суспензии. К суспензии добавляли 0,1 г оксида магния и снова взбалтывали в течение 1 мин и выдерживали 24 ч. По истечении этого времени измеряли объем образовавшегося осадка.

Коллоидальность (К) в процентах вычисляли по формуле

$$K = \frac{V \cdot 100}{15},$$

где V – объем осадка бентонита в пробирке, мл; 15 – общий объем бентонита и воды в пробирке, мл.

Определение концентрации обменных катионов кальция и магния в бентонитовой порошке

Навеску бентонита массой 1 г помещали в мерную колбу на 100 мл, прибавляли 0,2 г карбоната кальция. Приливали до $\frac{3}{4}$ объема колбы 1 н раствор хлорида натрия, взбалтывали, доводили тем же раствором до метки и оставляли на 1 сутки. Затем суспензию отфильтровывали. К пробе объемом 50 мл добавляли 5 мл аммонийного буферного раствора, индикатор (эриохром черный) и титровали 0,05 н раствором трилона Б до перехода окраски.

Концентрацию катионов кальция и магния (жесткость) (X), мг·экв на 100 г бентонита вычисляли по формуле

$$X = \frac{V \cdot 0,05 \cdot 100}{m},$$

где V – объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, мл; 0,05 – нормальность раствора трилона Б; 100 – коэффициент для пересчета на 100 г бентонита; m – масса бентонита в аликвотной части раствора, г.

Определение поверхностного натяжения водных растворов поверхностно-активных веществ проводили методом максимального давления в пузырьке газа (метод Ребиндера) при 20 °С. Концентрация желатина в исходном растворе 0,5 %.

Модификация бентонита

Модификацию образцов бентонита проводили обработкой натриевыми и аммониевыми солями, аминокислотой, белком (альбумин, желатин).

Готовили пасту из 5 г бентонита и 4 мл воды. Реагент добавляли в количестве 5 % от веса глины, тщательно перемешивали и выдерживали в закрытом бюксе 1 сутки. Затем образцы сушили при температуре 110 °С

6 ч, измельчали, просеивали и проводили анализ на содержание обменных катионов (кальция и магния) и коллоидальность.

Результаты исследования и их обсуждение

В настоящей работе исследовалось поведение бентонита месторождения Республики Хакасия «Десятый Хутор» в системе с водными растворами электролитов, образующих ионы аммония (оксалат аммония, аминокислота, альбумин, желатин).

Для оценки результатов активации определялись такие физико-химические характеристики, как коллоидальность материала (одна из основных характеристик глины, отражающая способность минералов формировать и поддерживать коллоидную дисперсию) и количество обменных катионов кальция и магния в минерале до и после активации.

Как показал эксперимент, реакция системы на обработку растворами оксалата аммония существенна (табл. 1). Наблюдается снижение концентрации обменных катионов кальция и магния с 72 мг·экв/100 г до 14 мг·экв/100 г, что свидетельствует об эффективности ионного обмена в данном случае. Значение коллоидальности, напротив, резко увеличивается с 45% до 93%. Следует отметить, что аналогичный эффект имеет место при модификации бентонитовой глины натриевыми солями, в случае которой доказано, что значительное изменение свойств природного минерала связано именно с обогащением его ионами натрия [6]. Так, обработка бентонитовой глины карбонатом и оксалатом натрия при-

водит к снижению содержания подвижных щелочноземельных ионов в среднем до 11–12 мг·экв/100 г, а коллоидальность, при этом возрастает до 91–94% (табл. 1).

Результаты эксперимента могут свидетельствовать об обогащении бентонита ионами аммония, близкими по размеру катионам натрия, что позволяет сделать предположение о возможности использования в обменных процессах иона аммония, связанного с органическим радикалом.

В ходе работы была получена система, содержащая природный бентонит в присутствии водного раствора аминокислоты (глицина).

Глицин в качестве реагента активатора представляет интерес как вещество с амфотерными свойствами, способное за счет аминогрупп образовывать аммониевый ион, благодаря которому возможно его взаимодействие с минералом. При этом следует ожидать изменения свойств бентонита по аналогии с использованием свободного иона аммония. Однако после стандартной обработки материала раствором аминокислоты коллоидальность образца не изменилась (табл. 2), что свидетельствует об отсутствии в структуре обработанного минерала аммониевой формы глицина. По-видимому, являясь бифункциональным соединением, глицин образует комплексы с катионами двухвалентных металлов (Ca^{2+} , Mg^{2+}) из глины и исключается из обменного процесса. Об этом свидетельствует снижение количества обменных катионов кальция и магния в системе с 72 до 35 мг·экв на 100 г глины (табл. 2). Таким образом, формирования органоминеральной композиции в данном случае не происходит.

Таблица 1

Физико-химические свойства бентонита

Параметры системы	До активации	После активации		
		Na_2CO_3	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$
Содержание обменных катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , мг·экв/100 г	72	11	12	14
Коллоидальность, %	45	94	91	93

Таблица 2

Физико-химические характеристики модельных систем

Параметры	До обработки	После обработки		
		глицин	NH_4Cl / глицин	NH_4Cl
Содержание обменных катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , мг·экв/100 г	72	35	45	36
Коллоидальность, %	45	43	80	19

Для осуществления процесса в выбранном направлении логично предположить химическую модификацию реагента, а именно дополнительное протонирование аминогруппы с целью предотвращения комплексообразования.

Естественная среда бентонита слабо щелочная, но нейтрализация минерала (добавление сильной кислоты к системе) может привести к разрушению его алюмосиликатной основы.

В качестве источника дополнительных протонов и перевода глицина в аммонийную форму в исследуемые системы добавляли раствор хлорида аммония, имеющего кислую реакцию среды в результате гидролиза. В ходе эксперимента обнаружено снижение содержания обменных катионов кальция и магния с 72 до 45 мг·экв/100 г и увеличение значения коллоидальности до 80% по сравнению с исходным бентонитом (табл. 2).

Таким образом, можно сделать предположение, что в данном случае молекула глицина является непосредственным участником обменного процесса и за счет аммонийного азота включается в структуру природного минерала (рис. 1). Следует отметить, повышение коллоидальности до значений 80–90% (табл. 1) в случае активации бентонита оксалатом аммония достигается при пятикратном изменении содержания обменных катионов, тогда как аналогичное повышение коллоидальности в случае активации системой глицин/хлорид аммония – при двукратном изменении

концентрации обменных ионов. Следовательно, в последнем случае изменение физико-химической характеристики (коллоидальности) обусловлено взаимодействием минерала не со свободными ионами аммония, а с ионами аммония, связанными с органическим радикалом. К тому же эксперимент с использованием в качестве модификатора бентонита только хлорида аммония обнаружил значительное снижение показателя коллоидальности практически в два раза (с 45% до 19%) (табл. 2). Это вполне объяснимо, так как водный раствор этой соли, имея кислую реакцию среды, в системе с щелочным природным минералом вызывает частичное разрушение структуры бентонита.

Описанное поведение модельных систем свидетельствует о значительном влиянии и анионсоставляющего реагента-активатора. В случае карбонатов и оксалатов мы имеем дело с солями слабых кислот, образующих нерастворимые соединения с катионами кальция и магния. Это способствует сдвигу равновесия ионного обмена в сторону обогащения однозарядными ионами (натрия, аммония). Хлорид-ион не способен связывать катионы щелочноземельных металлов, поэтому в качестве активатора бентонитовой глины хлориды не подходят. В случае использования для модификации аминокислоты связывание катионов кальция и магния происходит за счет образования нерастворимых солей или комплексных соединений.

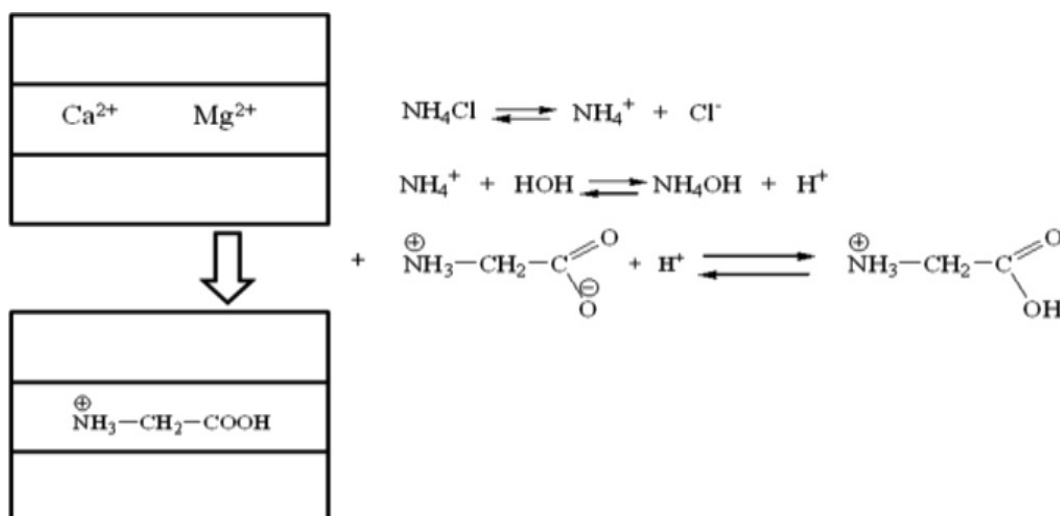


Рис. 1. Схема процесса взаимодействия бентонита с аминокислотой в присутствии NH_4Cl

Таким образом, проведенный эксперимент показал, что ион аммония поглощается бентонитом посредством ионного обмена, следовательно, это открывает возможности получения новой формы химически модифицированного природного материала, обогащенного биогенным азотом. Аммонийная форма азота представляет интерес в плане создания органомодифицированных глин, что открывает перспективы внедрения азотсодержащих органических структур (аминов, аминокислот, пептидов, белков) в минеральную основу природного бентонита.

Изучение взаимодействия бентонитовой глины с представителями полипептидов – белками альбумином и желатином. Была получена система, содержащая природный бентонит в присутствии водного раствора белка. В обоих случаях наблюдалось уменьшение концентрации белка в растворе до 30% от исходной, а также значительное снижение коллоидальности бентонита. Такое поведение систем можно объяснить флокуляцией, т.е. образованием агрегатов (хлопьев) из коллоидных частиц глины и молекул полипептида. Полимерные молекулы белка, проявляя свойства поверхностно-активного вещества, адсорбируются на

поверхности сразу нескольких взвешенных частиц с образованием между ними полимерных мостиков, что проявляется в хлопьеобразовании и быстром осаждении агрегатов частиц. При этом установлено, что взаимодействие глинистых минералов с другими поверхностно-активными веществами приводит к эксфолиации слоев минерала, диспергированию, пептизации, увеличению доли коллоидных частиц, т.е. к увеличению дисперсности [7].

В литературе известно, что взаимодействие поверхностно-активных веществ с белками приводит к образованию ассоциатов более поверхностно-активных, чем каждый компонент в отдельности [8]. В нашей работе мы также экспериментально обнаружили факт взаимодействия олеата натрия с желатином (рис. 2).

Изотерма поверхностного натяжения олеата натрия в присутствии желатина (кривая 2) располагается ниже изотермы для чистого олеата натрия. Кроме того, на ней появляется минимум. Изменение хода изотермы поверхностного натяжения олеата натрия в присутствии желатина свидетельствует о взаимодействии между белком желатином и анионноактивным поверхностно-активным веществом олеатом натрия.

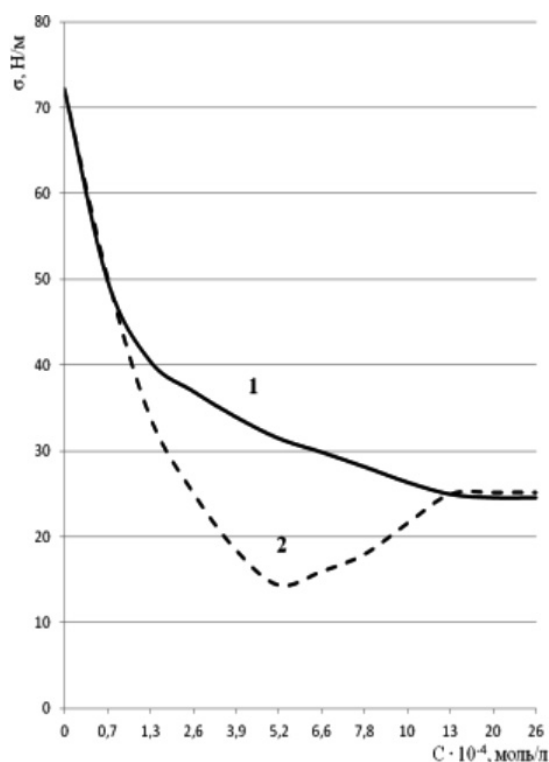


Рис. 2. Изотерма поверхностного натяжения для водных растворов при 20 °С:
1 – олеата натрия, 2 – олеата натрия с добавкой желатина (1:1)

Моделирование системы на основе бентонита и смеси белка желатина с анионоактивным поверхностно-активным веществом олеатом натрия показало значительное увеличение коллоидальности до 86,6% по сравнению с 16% для исходного образца глины. Полученный результат можно объяснить тем, что образовавшийся из белка и олеата натрия ассоциат активно адсорбируется на поверхности минерала и вызывает диспергирование и увеличение доли частиц коллоидной степени дисперсности.

Выводы

В лабораторных условиях получены модельные системы на основе природного бентонита с азотсодержащими органическими соединениями – оксалатом аммония, аминокислотой (глицином), белками (альбумином, желатином). Определены основные характеристики бентонита в исследуемых системах. Изменение концентрации обменных ионов в системе свидетельствует о протекании процессов ионного обмена между катионами бентонита и ионами аммония из растворов аммонийных солей. Аммонийная форма азота, содержащая углеводородный радикал в случае с аминокислотой, взаимодействует с алюмосиликатной структурой бентонитовой глины. Об этом свидетельствует изменение коллоидальности как характеристики степени дисперсности глины. В случае протонированной формы глицина наблюдалось существенное увеличение коллоидальности, как и при известном способе обогащения бентонита ионами натрия, аммония. Обогащение состава бентонита большими азотсодержащими органическими молекулами белков возможно в сочетании последних с поверхностно-активными веществами, образующими с белками ассоциаты с повышенной поверхностной активностью.

Таким образом, эксперимент показал, что азотсодержащие органические соединения способны поглощаться бентонитом как посредством ионного обмена с участием аммонийных ионов, так и путём адсорбции органического модификатора на поверхности глинистого минерала.

Список литературы

1. Бесланеева З.Л. Новые органоглины и полиэтилен – слоистосиликатные нанокмозиты: дис. ... канд. техн. наук. – Нальчик, 2011. – 106 с.

2. Исследование процесса образования органоалюмосиликатных комплексов из низкосортного сырья и возможность применения их в качестве наполнителей в полимерных нанокмозитных материалах / Ф.А. Трофимова [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2009. – № 6. – С. 363–368.

3. Кузин В.Б., Симонянц С.Л., Файнштейн И.З. Способ получения порошкообразного органофильного бентонита (бентона) // Патент России № 2129577; заявлено 19.06.1998; опубл. 27.04.1999.

4. Бентонитовые глины месторождения 10-й Хутор (Республика Хакасия): особенности генезиса, состава и адсорбционных свойств / П.Е. Белоусов [и др.] // Вестник РУДН. Серия: инженерные исследования. – 2017. – Т. 18, № 1. – С. 135–143.

5. ГОСТ 28177-89. Глины формовочные бентонитовые. Общие технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 2003. – 21 с.

6. Бортников С.В. Изучение активации щелочноземельного бентонита карбонатом натрия / С.В. Бортников, Г.А. Горенкова // Вестник Хакасского государственного университета им. Н.Ф. Катанова. – 2012. – № 1. – С. 14–17.

7. Бортников С.В. Изучение модификации щелочноземельного бентонита поверхностно-активными веществами / С.В. Бортников, Г.А. Горенкова // Вестник Хакасского государственного университета им. Н.Ф. Катанова. – 2013. – № 6. – С. 5–7.

8. Особенности поверхностных свойств систем вода-желатин-ПАВ. Солюбилизация эмульсионных пленок / С.Р. Деркач [и др.] // Журнал научной и прикладной фотографии. – 1997. – Т. 42, № 1. – С. 54–60.

References

1. Beslaneeva Z.L. Novy'e organogliny i polietilen – sloistosilikatny'e nanokompozity': dis. ... kand. texn. nauk. – Nal'chik, 2011. – 106 p.

2. Issledovanie processa obrazovaniya organoalyumosilikatny'x kompleksov iz nizkosortnogo sy'r'ya i vozmozhnost' primeneniya ix v kachestve napolnitelej v polimerny'x nanokompozitsionny'x materialax / F.A. Trofimova [i dr.] // Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta. – 2009. – № 6. – P. 363–368.

3. Kuzin V.B., Simonyancz S.L., Fajnshtejn I.Z. Sposob polucheniya poroshkoobraznogo organofil'nogo bentonita (bentona) // Patent Rossii № 2129577; zayavleno 19.06.1998; opubl. 27.04.1999.

4. Bentonitovy'e gliny' mestorozhdeniya 10-j Xutor (Respublika Xakasiya): osobennosti genezisa, sostava i adsorbtsionny'x svoystv / P.E. Belousov [i dr.] // Vestnik RUDN. Seriya: inzhenerny'e issledovaniya. – 2017. – T. 18, № 1. – P. 135–143.

5. GOST 28177-89. Gliny' formovochny'e bentonitovy'e. Obshhie texnicheskie usloviya. – M.: Izd-vo standartov, 2003. – 21 p.

6. Bortnikov S.V. Izuchenie aktivacii shhelochnozemel'nogo bentonita karbonatom natriya / S.V. Bortnikov, G.A. Gorenkova // Vestnik Xakasskogo gosudarstvennogo universiteta im. N.F. Katanova. – 2012. – № 1. – P. 14–17.

7. Bortnikov S.V. Izuchenie modifikacii shhelochnozemel'nogo bentonita poverxnostno-aktivny'mi veshhestvami / S.V. Bortnikov, G.A. Gorenkova // Vestnik Xakasskogo gosudarstvennogo universiteta im. N.F. Katanova. – 2013. – № 6. – P. 5–7.

8. Osobennosti poverxnostny'x svoystv sistem voda-zhelatin-PAV. Solyubilizatsiya e'mul'sionny'x plenok / S.R. Derkach [i dr.] // Zhurnal nauchnoj i prikladnoj fotografii. – 1997. – T. 42, № 1. – P. 54–60.