

УДК 543.421

## СПЕКТРАЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СИЛИКАТОВ ЗАБАЙКАЛЬСКОГО КРАЯ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ КОЛЕБАНИЙ

Тютрина С.В., Кузнецова Н.С., Бурнашова Н.Н.

ФГБОУ ВПО «Забайкальский государственный университет», Чита, e-mail: lana-2001@yandex.ru

Используя метод инфракрасной (ИК) спектроскопии, были проведены исследования нового органо-неорганического композита. Композит получали из глинистого сырья Забайкальского края и дицитратобората гуанидиния при непосредственном воздействии на систему ультразвуковых колебаний. В работе научно обоснован выбор исходного сырья для получения композиционного материала, рассмотрен вопрос о целесообразности применения ультразвуковых колебаний в режиме стоячей волны как альтернативного метода создания органо-неорганических композитов. Изучены особенности ИК-спектров монтмориллонитов Забайкальского края, дицитратобората гуанидиния и композитов на их основе. Дана сравнительная характеристика композиционных материалов, полученных различными методами. Метод получения композитов с использованием ультразвуковых колебаний эффективен и экономически целесообразен. Ультразвуковые колебания позволяют заполнить межслоевое пространство силикатов дицитратоборатом гуанидиния. Силикаты Забайкалья и дицитратоборат гуанидиния являются перспективным сырьем для создания композиционных материалов с биоцидными свойствами. Новый композит планируется применять при обеззараживании бытовых и сточных вод, бассейнов и почвенных объектов.

**Ключевые слова:** ИК-спектроскопия, органо-неорганический композит, дицитратоборат гуанидиния, ультразвуковые колебания

## SPECTRAL CHARACTERISTICS OF THE SILICATES OF ZABAYKALSKY KRAI AND THEIR COMPOSITES WHEN EXPOSED TO ULTRASONIC VIBRATIONS

Tjutrina S.V., Kuznecova N.S., Burnashova N.N.

Zabaikalsky state University, Chita, e-mail: lana-2001@yandex.ru

Using the method of infrared (IR) spectroscopy the research of a new organic-inorganic composite has been carried out. The composite was obtained from clam raw materials of Zabaikalsky Krai and the dicitratoborate of guanidini when exposed to ultrasonic vibrations. The article gives the proof of the selection of initial raw materials for the composite material, it considers the feasibility of using ultrasonic vibrations in a standing wave as an alternative method for obtaining organic-neorganic composites. The characteristics of infrared spectra of montmorillonites of Zabaikalsky Krai and the dicitratoborate of guanidini and their composites have been studied. It gives the comparative characteristic of composite materials obtained by different methods. The new composite material has biocidal activity and can be used for improvements of the quality of natural, waste, waste water, swimming pools, reservoirs, soil objects. Method of obtaining of composites using ultrasonic vibrations is effective and economically feasible. Ultrasonic fluctuations allow to fill in the interlayer space of silicates dicitratoborate of guanidini. Silicates Zabaikaly and dicitratoborate of guanidini are promising raw materials to create composites with biocidal properties. New composite is planned to be used for the decontamination of household and industrial waste water, swimming pools and soil objects

**Keywords:** IR-spectroscopy, organic-neorganic composite, dicitratoborate of guanidini, ultrasonic vibrations

На современном этапе синтеза и получения композиционных материалов на основе слоистых силикатов особую группу составляют органо-неорганические нанодансамбли с оригинальным строением. Научно обоснованный и экономически целесообразный выбор глинистых материалов, способных сорбировать примеси органического и неорганического происхождения, обладающих биоцидной активностью, связан с поиском недефицитных природных силикатов и изучением возможностей их модифицирования, а также новых методик получения полимерных композитов.

**Целью работы** является разработка новой методики получения органо-неорганических композитных материалов на основе силикатного сырья Забайкальского края, основанной на воздействии на систему ультразвуковых колебаний в режиме стоячей

волны. В качестве универсального метода, позволяющего фиксировать изменения структуры как силикатного сырья, так и полученных ацидокомплексных композитных материалов был использован метод инфракрасной спектроскопии.

В работе впервые изучены особенности модификации силикатов Забайкальского края дицитратоборатом гуанидиния. Композиты получали по методике Бадмаевой С.С. [1] и с использованием воздействия ультразвука. Фиксируя колебания элементов структуры и поверхностных групп атомов, а также наблюдая изменение химических связей в процессе образования композитов, можно сделать вывод о более глубоком взаимодействии дицитратобората гуанидиния с базальными поверхностями монтмориллонита, наблюдаемое в поле ультразвуковых колебаний.

Исходным сырьем являлась природная глина месторождения Средний Хонгорок, артель Бальджа Кыринского района Забайкальского края. Силикатный анализ (масс. %): SiO<sub>2</sub> – 57,96; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 14,88; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 7,25; MgO – 2,06; CaO – 1,19; K<sub>2</sub>O – 3,70; Na<sub>2</sub>O – 0,62; FeO – 1,44; MnO – 0,07; TiO<sub>2</sub> – 0,89; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 1,19; п.п.п. – 8,28.

Предварительная подготовка глины проводилась по методу, описанному Бадмаевой С.С. [1].

Дицитратоборат гуанидиния (ДЦБГ) был получен по методике, приведенной в работе Бурнашовой Н.Н. [4]. Данное соединение представляет собой устойчивое на воздухе до 220 °С твердое вещество, растворимое в воде и нерастворимое в органических растворителях. Используя методы квантово-химического моделирования, результаты элементного, термического, рентгеноструктурного анализов и ИК-спектроскопии, нами была выведена и подтверждена формула дицитратобората гуанидиния – CH<sub>6</sub>N<sub>3</sub>[(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>B]. Выбор данного соединения в качестве органической составляющей композита был обусловлен доказанной ранее его биоцидной

активностью [2], что расширяет рамки практического применения полученного нами нового композитного материала.

Для получения органоглины использовали два способа: в первом случае в водную суспензию монтмориллонита добавляли органический компонент в соотношении 85:15% соответственно (от массы сухой глины) и перемешивали 4 часа. Осадок отделяли центрифугированием, промывали дистиллированной водой и сушили при комнатной температуре. Альтернативный метод получения композита заключался в замене стадии 4-часового перемешивания на 10 минутное воздействие ультразвуком с частотой 23 кГц. Время физико-химического воздействия на систему было подобрано экспериментально и доказано как методом ИК-спектроскопии, так и измерением электропроводности полученных композитов.

ИК-спектры снимали на ИК-Фурье спектрометре FTIR-8400S «Shimadzu». Образцы готовили в виде таблеток с KBr.

На рис. 1 приведен спектр исходного монтмориллонита, используемого для получения органоглины.

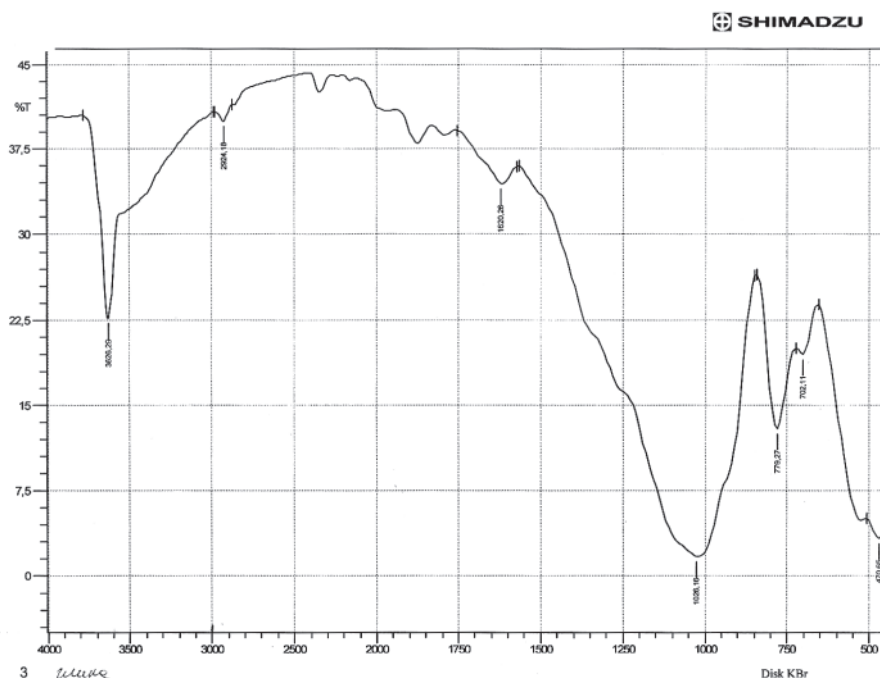


Рис. 1. ИК-спектр монтмориллонита месторождения Средний Хонгорок (Забайкальский край)

Расшифровка приведенного спектра показывает, что основные проявленные на них полосы относятся к валентным связям кремния с кислородом и водорода с кислородом. Выраженная широкая полоса при 1026 см<sup>-1</sup> соответствует валентным

колебаниям Si–O–Si тетраэдров кремнекислородного каркаса, а полоса 471 см<sup>-1</sup> – деформационным колебаниям связей Me–O. Полоса в интервале 779 см<sup>-1</sup> отвечает Si–O–Si колебаниям колец из SiO<sub>4</sub> тетраэдров. Полоса поглощения в области

702  $\text{cm}^{-1}$  связана с примесью кальцита. Широкая полоса в интервале 3000–3626 и полоса 1620  $\text{cm}^{-1}$  относятся к ОН-валентным и деформационным колебаниям свободной и связанной воды [3]. Спектральная характеристика дицитратобората гуанидиния приведена на рис. 2. На ИК-спектре поглощения исследуемого соединения имеется полоса поглощения при 943  $\text{cm}^{-1}$ , характерная для валентных колебаний связи В-О в боркислородном тетраэдре. Сохраняются и усиливаются полосы поглощения

в области 1700–1730  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для свободных карбоксильных групп. Полосу при 3482  $\text{cm}^{-1}$  можно отнести к валентным колебаниям связи  $\text{C}=\text{O}$ . В спектре присутствуют полосы при 1065, 1083  $\text{cm}^{-1}$ , которые относятся к валентным колебаниям связи  $\text{C}-\text{O}$ . Полосы поглощения в области 2500–3000  $\text{cm}^{-1}$  (ассоциированная) относятся к валентным колебаниям связи О-Н в карбоксильной группе. В спектре присутствует полоса при 585  $\text{cm}^{-1}$ , характерная для связи  $\text{C}-\text{C}$ .

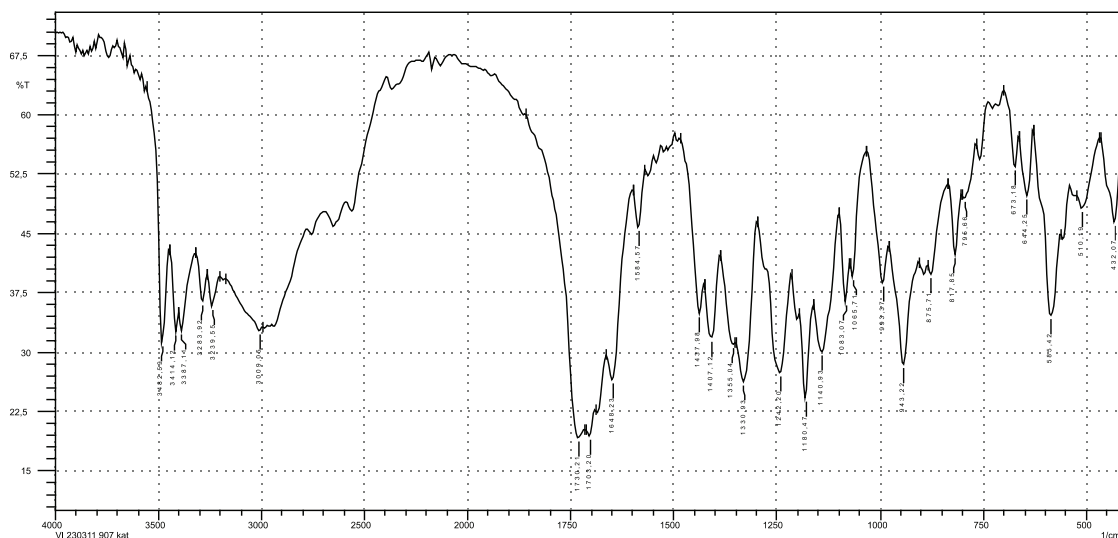


Рис. 2. ИК-спектр дицитратобората гуанидиния

Полосы поглощения в области 1360–1460  $\text{cm}^{-1}$  отвечает деформационным колебаниям связи  $\text{C}-\text{N}$ . Полоса поглощения при 1330 и 1648  $\text{cm}^{-1}$  относится соответственно к валентным колебаниям связи  $\text{C}-\text{N}$  и  $\text{C}=\text{N}$  в структурном фрагменте гуанидина  $\text{CH}_6\text{N}_3^+$ . Появляется полоса при 1584  $\text{cm}^{-1}$ , которую можно отнести к деформационному колебанию связи  $\text{N}-\text{H}$ , а также полосы поглощения в области 3200–3414  $\text{cm}^{-1}$ , которые можно отнести к валентным колебаниям связи  $\text{N}-\text{H}$  в  $\text{CH}_6\text{N}_3^+$  [5].

На рис. 3 и 4 приведены ИК-спектры монтмориллонита, модифицированного дицитратоборатом гуанидиния по стандартной методике и при непосредственном воздействии ультразвуковыми колебаниями соответственно.

Наиболее характерным признаком взаимодействия дицитратобората гуанидина с силикатами можно считать появление в спектрах максимума 1728  $\text{cm}^{-1}$  для ДЦБГ, соответствующего ионизованному координационно-связанному карбоксилу. Эти данные подтверждают, что дицитратоборат гуанидина координационно связан с обменными катионами [6]. Образование

водородной связи между атомами азота гуанидиновой группы и протонами межпакетной воды подтверждается наличием в ИК-спектре отчетливого максимума 1674  $\text{cm}^{-1}$ , ОН-колебаниями молекул адсорбированной воды, участвующих в водородных связях – 3410  $\text{cm}^{-1}$ . Также наблюдается появление полосы 3232  $\text{cm}^{-1}$ , связанной с валентными колебаниями связи  $\text{N}-\text{H}$  в  $\text{CH}_6\text{N}_3^+$ -фрагменте гуанидина. Поглощение 2932  $\text{cm}^{-1}$  связано с асимметричными и симметричными валентными  $\text{C}-\text{H}$ -колебаниями. Полоса 1200  $\text{cm}^{-1}$  характеризует фрагмент борокислородного тетраэдра [7].

На рис. 4 наблюдается увеличение интенсивности полосы в области 1620  $\text{cm}^{-1}$  в композите по сравнению с максимумом в спектре исходного минерала. Это является подтверждением образования водородной связи между атомами азота аминогрупп гуанидина и протоном воды в межслоевом пространстве монтмориллонита с одновалентными катионами в обменном комплексе. Нами доказано, что часть молекул гуанидинсодержащих солей вступает в специфическое взаимодействие с обменными катионами минерала и одновременно образует

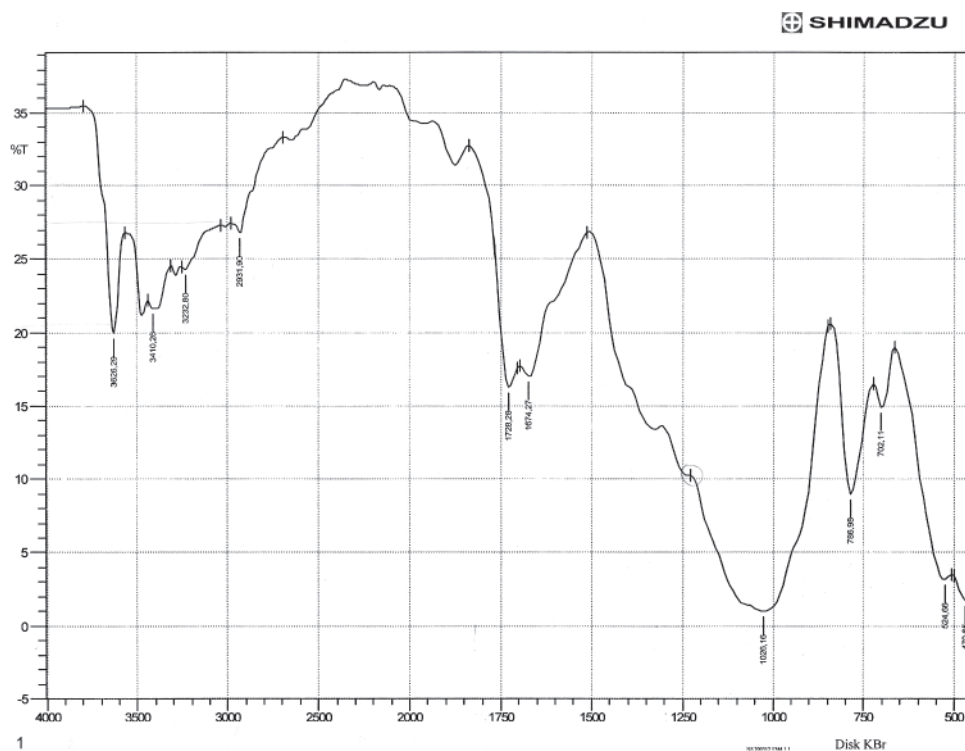


Рис. 3. ИК-спектр монтмориллонита, модифицированного ДЦБГ (4 ч перемешивания)

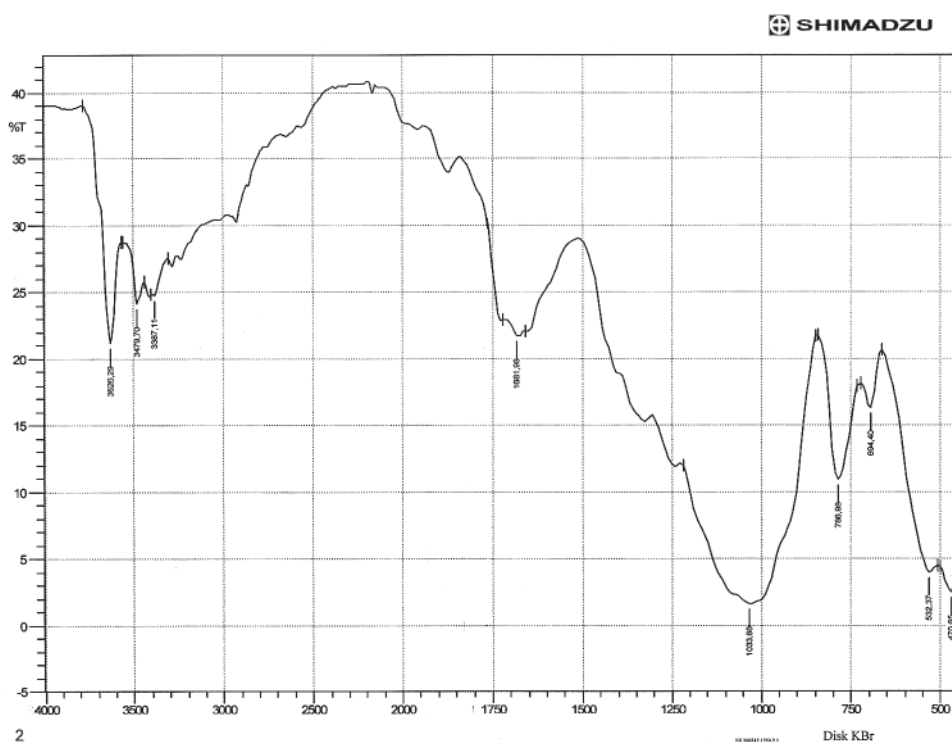


Рис. 4. ИК-спектр монтмориллонита, модифицированного ДЦБГ (10 мин УЗ воздействия)

водородные связи с поверхностными атомами кислорода или соседними атомами адсорбата [8]. Методом ИК-спектроскопии нами было подтверждено, что органо-не-

органические композиты, полученные при воздействии на систему ультразвуковыми колебаниями, не отличаются от композитов, синтезированных по стандартной методи-

ке. На основании имеющихся результатов исследований можно сделать вывод, что метод получения композиционных материалов с использованием ультразвуковых колебаний эффективен и экономически целесообразен, исходное силикатное сырье Забайкальского края можно использовать для производства композиционных материалов. Синтезированное нами органическое соединение дицитратоборат гуанидиния, обладающее широким спектром биоцидной активности, может быть использовано как составляющая часть композитов нового поколения. Полученный композит на основе силикатного сырья и ацидокомплекса гуанидина имеет перспективно широкий спектр применения за счет своих сорбционных свойств и биоцидной активности: улучшение качественных показателей природных, бытовых, сточных вод, бассейнов, водохранилищ, почвенных объектов.

#### Список литературы

1. Бадмаева С.В. Синтез Al- и Fe/Al-интеркалированных монтмориллонитов и исследование их физико-химических свойств: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Иркутск: 2005. – 22 с.
2. Белик Е.В. Получение высокоэффективных композиционных сорбентов для применения в биотехнологии / Е.В. Белик, Д.А. Грядских, А.В. Брыкалов, Е.М. Головкина // Фундаментальные исследования. – 2008. – №2. – С. 104–105.
3. Брызгалова Л.В. Получение алюмосиликатных сорбентов и катализаторов на основе глинистых минералов и тестирование их свойств: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Томск: 2009. – 23 с.
4. Бурнашова Н.Н. Синтез и применение в промышленности органо-неорганических наноконпозиционных материалов / Н.Н. Бурнашова, С.В. Тютрина, Н.С. Кузнецова // Кулагинские чтения: материалы XI Международной научно-практ. конф. Часть IV. – Чита, 2011. – С. 156–158.
5. Особенности строения гуанидинсодержащих мономеров и полимеров по данным ИК-спектроскопии / Ю.А. Малкандуев, Н.А. Сивов, А.Н. Сивов, А.И. Мартыненко и др. (всего 8 чел.) // Известия Высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. – 2006. – № 4. – С. 66–71.
6. Светлов Д.А. Разработка биостойких композиционных материалов с биоцидными добавками, содержащими гуанидин: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Пенза: 2008. – 21 с.
7. Ханхасаева С.Ц. Синтез и физико-химические свойства интеркалированных систем на основе полиоксо соединений металлов и монтмориллонита: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – Улан-Удэ: 2010. – 40 с.
8. Хаширова С.Ю. Гуанидинсодержащие полимеры и наноконпозиции на их основе: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – Нальчик, 2009. – 48 с.

#### References

1. Badmaeva S.V. Sintez Al- i Fe/Al- interkalirovannyh montmorillonitov i issledovanie ih fiziko-himicheskikh svojstv: avtoref. dis. na soisk. uchen. step. kand. him. nauk: special'nost' 02.00.04 Fizicheskaja himija / S.V. Badmaeva; [Irkutskij gosudarstvennyj universitet]. – Irkutsk: 2005. 22 p.
2. Belik E.V. Poluchenie vysokoeffektivnyh kompozicionnyh sorbentov dlja primeneniya v biotehnologii / E.V. Belik, D.A. Grjadskih, A.V. Brykalov, E.M. Golovkina // Fundamental'nye issledovanija. 2008. no. 2. pp. 104–105.
3. Bryzgalova L.V. Poluchenie aljmosilikatnyh sorbentov i katalizatorov na osnove glinistyh mineralov i testirovanie ih svojstv: avtoref. dis. na soisk. uchen. step. kand. teh. nauk: special'nost' 05.17.11 Tehnologija silikatnyh i tugoplavkih nemetallicheskih materialov / L.V. Bryzgalova; [Tomskij politehnicheskij universitet]. Tomsk: 2009. 23 p.
4. Burnashova N.N. Sintez i primenenie v promyshlennosti organo-neorganicheskikh na-nokompozicionnyh materialov / N.N. Burnashova, S.V. Tjutrina, N.S. Kuznecova // Materialy XI Mezhdunarodnoj nauchno-prakt. konf. «Kulaginskie chteniya». Chast' IV. Chita, 2011. pp. 156–158.
5. Osobennosti stroenija guanidinsoderzhawih monomero- i polimerov po dannym IK-spektroskopii / Ju.A. Malkanduev, N.A. Sivov, A.N. Sivov, A.I. Martynenko i dr. (vsego 8 chel.) // Izvestija Vysshih uchebnyh zavedenij. Severo-Kavkazskij region. Serija: Estestvennye nauki. 2006. no. 4. pp. 66–71.
6. Svetlov, Dmitrij Anatol'evich. Razrabotka biostojkikh kompozicionnyh materialov s biocidnymi dobavkami, sodержawimi guanidin: avtoref. dis. na soisk. uchen. step. kand. tehn. nauk: special'nost' 05.23.05 Stroit. materialy i izdelija / D.A. Svetlov; [Penz. gos. un-t arhitektury i str-va]. Penza: 2008. 21 p.
7. Hanhasaeva S.C. Sintez i fiziko-himicheskie svojstva interkalirovannyh sistem na osnove polioksosoedinenij metallov i montmorillonita: avtoref. dis. na soisk. uchen. step. dok. him. nauk: special'nost' 02.00.04 Fizicheskaja himija / S.C. Hanhasaeva; [In-stitut himii i himicheskoy tehnologii SO RAN]. – Ulan-Udje: 2010. 40 p.
8. Hashirova S.Ju. Guanidinsoderzhawie polimery i nanokompozity na ih osnove: av-toref. dis. na soisk. uchen. step. dok. him. nauk: special'nost' 02.00.06 Vysokomolekuljar-nye soedinenija / S.Ju. Hashirova; [Kabardino-Balkarskij gosudarstvennyj universitet]. Nal'chik: 2009. 48 p.

#### Рецензенты:

Петров В.Л., д.т.н., профессор, проректор Московского государственного горного университета, г. Москва;

Хатькова А.Н., д.т.н., профессор кафедры химии ФГБОУ ВПО «Забайкальский государственный университет», Министерство образования и науки РФ, г. Чита.

Работа поступила в редакцию 13.07.2012.