

Почвоведение / Soil Science

Научная статья

Original article

DOI: 10.12731/2658-6649-2026-18-2-1454

EDN: KHIJPD

УДК 553.611.6



Изучение влияния катионных ПАВ на гидрофильно-гидрофобные свойства бентонита Таганского месторождения

А.А. Соколов, Р.В. Симонов, С.А. Сидяков, Л.В. Переломов,
И.В. Шахкельдян, Ю.М. Атрощенко

*Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого,
Тула, Российская Федерация*

Аннотация

Обоснование. Применение глинистых минералов для удаления органических загрязнителей из окружающей среды ограничено высокой гидрофильностью их поверхности. Эффективные сорбенты органических токсикантов с регулируемыми гидрофильно-гидрофобными свойствами могут быть получены путем модификации поверхности глин сурфактантами.

Цель – изучить зависимость между количеством использованного для модификации природного бентонита Таганского месторождения катионного поверхностно-активного вещества - цетилтриметиламмоний бромида - и гидрофильно-гидрофобными характеристиками поверхности органоглины.

Материалы и методы. Исследуемые образцы органоглины были получены реакцией ионного обмена природного бентонита Таганского месторождения, отличающегося высоким содержанием монтмориллонита (98,5%), с цетилтриметиламмоний бромидом в воде. Для оценки гидрофильно-гидрофобных свойств были определены краевые углы смачивания водой (DSA 30, Krüss GmbH, Германия) и измерены дзета-потенциалы частиц органобентонита (Stabino II, Германия). Методом ИК-Фурье спектроскопии (ФСМ-2202, Инфраспек, Россия) изучена межслоевая конфигурация интеркалированного поверхностно-активного вещества в смектитовой глине.

Результаты. Рост содержания модификатора в органоглине вызывает уменьшение модуля отрицательных значений ζ -потенциала, а затем перезарядку частиц с тенденцией выхода кривой на плато. При этом краевой угол смачивания достигает максимальной величины ($>90^\circ$) при полном замещении катионов в бентони-

те гидрофобными катионами сурфактанта, после чего снижается. Изменения в ИК спектрах модифицированных образцов в области валентных (высокочастотное смещение полос) и деформационных (давыдовское расщепление) колебаний метиленовых групп алкиламмонийных цепей модификатора подтверждают возможность существования различных микрокристаллических фаз сурфактанта на внешней поверхности и в межслоевом пространстве бентонита. Кроме того, в ИК-спектрах органоглин снижается интенсивность всех полос ОН-групп, что свидетельствует об уменьшении гидратации поверхности.

Заключение. Жидкофазная интеркаляция катионов цетилтриметиламмония в бентонит Таганского месторождения является эффективным и простым методом приготовления модифицированных глин с регулируемыми гидрофильно-гидрофобными свойствами для применения в охране окружающей среды от органических загрязнителей.

Ключевые слова: бентонит; монтмориллонит; органоглина; цетилтриметиламмоний бромид; ИК-Фурье спектры; краевой угол; дзета-потенциал

Для цитирования. Соколов, А. А., Симонов, Р. В., Сидяков, С. А., Переломов, Л. В., Шахкельдян, И. В., & Атрошенко, Ю. М. (2026). Изучение влияния катионных ПАВ на гидрофильно-гидрофобные свойства бентонита Таганского месторождения. *Siberian Journal of Life Sciences and Agriculture*, 18(2), 187–207. <https://doi.org/10.12731/2658-6649-2026-18-2-1454>

Study of the influence of cationic surfactants on hydrophilic-hydrophobic properties of bentonite from the Tagansky deposit

A.A. Sokolov, R.V. Simonov, S.A. Sydyakov, L.V. Perelomov,
I.V. Shahkheldyan, Yu.M. Atroshchenko

Lev Tolstoy Tula State Pedagogical University, Tula, Russian Federation

Abstract

Background. The use of clay minerals for removing organic pollutants from the environment is limited by the highly hydrophilic nature of their surfaces. Effective sorbents for organic toxicants with controlled hydrophilic-hydrophobic properties can be obtained by modifying the clay surface with surfactants.

Purpose – to study the relationship between the amount of cationic surfactant used for modification of natural bentonite from the Tagansky deposit - cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) - and the hydrophilic-hydrophobic characteristics of the forming organoclay surface.

Materials and methods. The studied organoclay samples were obtained by the ion exchange reaction between solution of cetyltrimethylammonium bromide and natural bentonite from the Tagansky deposit, which has a high content of montmorillonite (98.5%). To assess the hydrophilic-hydrophobic properties, the contact angles of wetting with water (DSA 30, Krüss GmbH, Germany) were determined and the zeta potentials (Stabino II, Germany) of organobentonite particles were measured. The interlayer configuration of the intercalated surfactant in smectite clay was studied using FTIR spectroscopy (FSM-2202, Infracore, Russia).

Results. An increase in the modifier concentration in organoclay leads to decrease in the modulus of negative values of the ζ -potential, and then to recharge of the particles with a tendency of potential stabilization. In this case, the contact angle reaches a maximum value ($>90^\circ$) with complete replacement of cations in bentonite with hydrophobic cations of the surfactant, after which it decreases. Changes in the FTIR spectra of modified samples in the region of valence (high-frequency shift of bands) and deformation (Davydov splitting) vibrations of methylene groups of alkylammonium chains of the modifier confirm the possibility of the existence of various microcrystalline phases of the surfactant on the outer surface and in the interlayer space of bentonite. In addition, in the FTIR spectra of organoclays, the intensity of all bands of OH groups decreases, which indicates a decrease in surface hydration.

Conclusion. Liquid-phase intercalation of cetyltrimethylammonium cations into bentonite from the Tagansky deposit is an effective and simple method for preparing modified clays with controlled hydrophilic-hydrophobic properties for use in environmental protection from organic pollutants.

Keywords: Bentonite; Montmorillonite; Organoclay; Cetyltrimethylammonium bromide; FTIR spectra; Contact angle; Zeta potential

For citation. Sokolov, A. A., Simonov, R. V., Sydyakov, S. A., Perelomov, L. V., Shakheldyan, I. V., & Atroshchenko, Yu. M. (2026). Study of the influence of cationic surfactants on hydrophilic-hydrophobic properties of bentonite from the Tagansky deposit. *Siberian Journal of Life Sciences and Agriculture*, 18(2), 187–207. <https://doi.org/10.12731/2658-6649-2026-18-2-1454>

Введение

Бентонит используется для многих целей благодаря своим уникальным свойствам, таким как большая площадь поверхности, высокая емкость катионного обмена (ЕКО), пластичность, набухаемость, биосовместимость, мукоадгезивность, хорошие механические свойства и химическая стабильность [9]. В составе промышленно добываемых бентонитовых глин доминируют набухающие глинистые минералы группы смектита (главным образом

- монтмориллонит) с отрицательно заряженными поверхностями, что обуславливает их хорошие гидрофильные свойства [17]. Однако, в ряде случаев необходимы материалы с регулируемыми гидрофильно-гидрофобными свойствами. С этой целью бентониты обычно модифицируют поверхностно-активными веществами (ПАВ), в основном – катионными, и полученные продукты называются органоглинами или органобентонитами [6]. Четвертичные алкиламмониевые соли, такие как цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ), широко используются в качестве катионных поверхностно-активных веществ для получения органобентонита. Интеркаляция катионных поверхностно-активных веществ в слои 2:1-глин, например, монтмориллонита, изменяет их поверхностные свойства с гидрофильных на гидрофобные из-за замены гидратированных катионов металлов (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и др.) между слоями катионными поверхностно-активными веществами.

Органобентониты используют в качестве адсорбентов гидрофобных органических загрязнителей [18], наполнителей в полимерных нанокompозитах с улучшенными механическими характеристиками [8], агентов, контролирующих реологические свойства буровых растворов [15], в красках и косметических средствах и др.

Для получения модифицированных бентонитов используются различные типы глин. Разрабатываемые в РФ бентониты, имеют сравнительно низкие концентрации монтмориллонита и соответствующие ей невысокие набухаемость, удельную поверхность и др. свойства [5]. Монтмориллонитовые глины Таганского месторождения, в которых содержание монтмориллонита достигает 95-98%, являются подходящим сырьем для синтеза модифицированных глин путем интеркаляции катионных ПАВ между глиняными слоями, что позволяет рассматривать широкий спектр их применения.

Поскольку химический и минералогический состав смектитовых глин варьируется от месторождения к месторождению, необходимы дополнительные исследования для оценки их свойств, в том числе гидрофильно-гидрофобного баланса. Гидрофобность/смачиваемость и ζ -потенциал – две важные характеристики материалов, используемые в исследованиях модификации поверхности глин. Кроме того, для выяснения межслоевой конфигурации интеркалированных поверхностно-активных веществ в смектитовой глине используют методы ИК-Фурье спектроскопии.

Целью настоящего исследования было определение взаимосвязи между количеством нанесенного на образцы природного бентонита Таганского месторождения (Республика Казахстан) катионного ПАВ - цетилтримети-

ламмоний бромида (ЦТАБ) - и гидрофильно-гидрофобными характеристиками поверхности органоглины.

Научная новизна. Изучена жидкофазная интеркаляция катиона цетилтриметиламмония в природную смектитовую глину Таганского месторождения и последующее изменение структуры и физико-химических свойств поверхности органобентонита. Установлена взаимосвязь между количеством нанесенного ПАВ и балансом гидрофильно-гидрофобных свойств. Кроме того, была выяснена межслоевая конфигурация интеркалированного поверхностно-активного вещества в смектитовой глине.

Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследования был использован природный бентонит Таганского месторождения (Республика Казахстан). Химический состав бентонита, согласно предыдущим исследованиям [4], мас. %: SiO_2 – 66,2; Al_2O_3 – 20,8; Fe_2O_3 – 7,3; MgO – 3,2; CaO – 1,3; Na_2O – 1,2. Состав кристаллических фаз: смектит диоктаэдрический (монтмориллонит) – 98,5%, кварц – 1,5%.

Органическим модификатором для синтеза органобентонита служил катионный ПАВ – цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ). Органоглину получали по методике [7]. Навеску исходной глины измельчали и просеивали через сито 0,063 мм, после чего помещали в раствор ЦТАБ. При синтезе органоглин количество ЦТАБ бралось с учетом величины емкости катионного обмена бентонита и соответствовало следующим значениям ЕКО: 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 и 2,5. Емкость катионного обмена (ЕКО) бентонита, определенная методом адсорбции метиленового голубого [3], составила 88 мг-экв/100 г. Катионообменная реакция проводилась при $T = 80^\circ\text{C}$, в течение 8 часов при интенсивном перемешивании. Далее суспензию оставляли на сутки при комнатной температуре, после чего отделяли осадок центрифугированием, несколько раз отмывали его дистиллированной водой (до отрицательной реакции с раствором AgNO_3) и сушили при $T = 80^\circ\text{C}$ в течение 24 часов.

Получение ИК-спектров исследуемых образцов в таблетках KBr осуществлялось на ИК-Фурье спектрометре ФСМ-2202 (Инфраспек, Россия), в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$, режим съёмки – пропускание, разрешение – 4 см^{-1} , количество сканирований – 8, аподизация Нортон-Бир средняя.

Статические краевые углы смачивания водой определяли методом лежащей капли при комнатной температуре с использованием цифрового гониометра DSA 30 (Krüss GmbH, Германия). Форма капли регистриро-

валась цифровой камерой в течении 20 с. Значения, полученные на пятой секунде сразу после падения капли на поверхность, регистрировали как краевой угол. Для каждого образца проводили не менее пяти измерений и записывали средние значения результатов. Для нанесения жидкости на поверхность образца использовали стальную иглу микрошприца диаметром 0,517 мм, объем капли – 2 мкл. Подготовка пленок образцов бентонита проводилась по видеоизмененной методике [21]. На обезжиренное ацетоном предметное стекло от микроскопа наносили 1,5 мл 1%-ной суспензии бентонита в деионизированной воде. Затем препарат сушили на воздухе в ламинарном боксе в течении двух суток при комнатной температуре. Измерения контактного угла показали хорошую воспроизводимость, о чем свидетельствуют сравнительно небольшие стандартные отклонения в диапазоне от 2° до 6°.

Дзета-потенциал частиц органоглины в воде при комнатной температуре определяли с помощью анализатора Stabino II (Германия). Измерения проводили не менее трех раз и результаты, имеющие минимальное стандартное отклонение (3–5%), регистрировали как значения ζ -потенциала.

Результаты исследования и их обсуждение

Сравнение значений дзета-потенциала и краевого угла смачивания исходного и органически модифицированного бентонита показало значительные структурные изменения в межслоевом пространстве при поглощении разного количества органических катионов. Из полученных данных следует (табл. 1), что рост содержания ЦТАБ в органоглине приводит к резкому снижению модуля отрицательных значений электрокинетического потенциала частиц, затем их перезарядку с последующей стабилизацией положительных значений (рис. 1). Изоэлектрическая точка наблюдается для частиц с содержанием ЦТАБ, близким к 1,0ЕКО. Происходит нейтрализация льюисовских оснований (атомов кислорода на поверхности) в результате адсорбции органических катионов [13]. Образцы с низким содержанием органических катионов по-прежнему обладают слегка отрицательным поверхностным зарядом (–20,7 мВ для 0,5ЕКО и –6,8 мВ для 1,0ЕКО) (табл. 1). Это указывает на то, что распределение органических катионов на поверхности является мономолекулярным и может быть неполным. Положительно заряженные головные группы органических катионов взаимодействуют непосредственно с отрицательно заряженной поверхностью, тогда как неполярные алифатические цепи обращены от поверхности. Монослойное расположение образует гидрофобную поверх-

ность благодаря неполярным алифатическим хвостам органических катионов, о чем свидетельствуют измеренные краевые углы $>90^\circ$ ($112,92^\circ$ для 1,0ЕКО и $105,99^\circ$ для 1,5ЕКО, соответственно) (рис. 1). Отметим, что фиксируемые максимальные значения контактных углов близки к величинам, полученным рядом авторов для монтмориллонитов из других месторождений, модифицированными ЦТАБ: 106° [19], 105° [22].

Таблица 1.

Электрокинетический потенциал частиц исходного и модифицированного разным количеством ЦТАБ бентонита

Table 1. Electrokinetic potential of particles in bentonite that is either unmodified or modified with varying amounts of CTAB

Образец	Бентонит	Органоглина				
		0,5ЕКО	1,0ЕКО	1,5ЕКО	2,0ЕКО	2,5ЕКО
ζ , мВ	- 63,8	- 20,7	- 6,8	+ 28,5	+ 76,2	+ 72,7

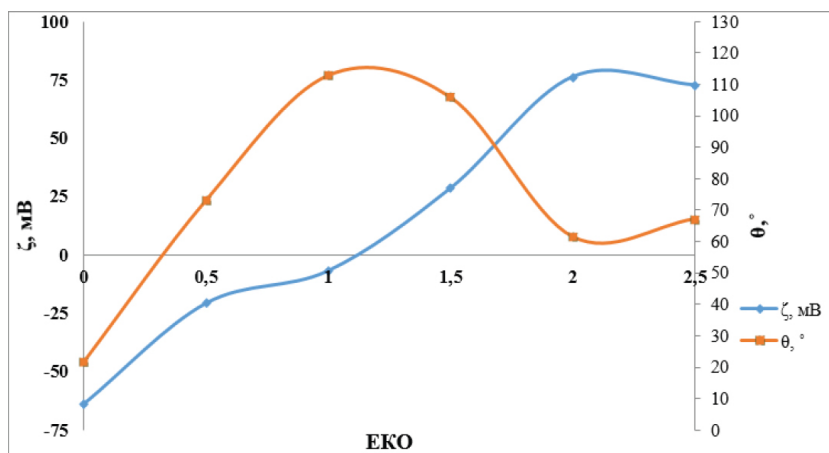


Рис. 1. Графики зависимости краевого угла смачивания (Θ) и дзета-потенциала (ζ) от количества ЦТАБ в органоглине

Fig. 1. Plots showing the relationship between the contact angle (Θ) and the zeta potential (ζ) as a function of the amount of CTAB in organoclay

Дальнейшая значительная нейтрализация поверхностного заряда по сравнению с исходным бентонитом обусловлена избыточным количеством адсорбированных органических катионов на внешней поверхности. Образцы с высоким содержанием органических катионов имеют положительный поверхностный заряд (+76,2 мВ для 2,0ЕКО и +72,2 мВ для 2,5ЕКО,

соответственно) (рис. 1). Образование бислоя обусловлено ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями между неполярными алифатическими цепями органических катионов, а положительный заряд уравнивается остаточными адсорбированными анионами (в данном случае Br^-) из раствора. Наличие двухслойного расположения катионов ЦТА⁺ на внешней поверхности также подтверждается значительным уменьшением контактного угла смачивания водой и, соответственно, снижением гидрофобности, по сравнению с монослойным расположением ($61,58^\circ$ для 2,0ЕКО и $67,24^\circ$ для 2,5ЕКО) (рис. 2).

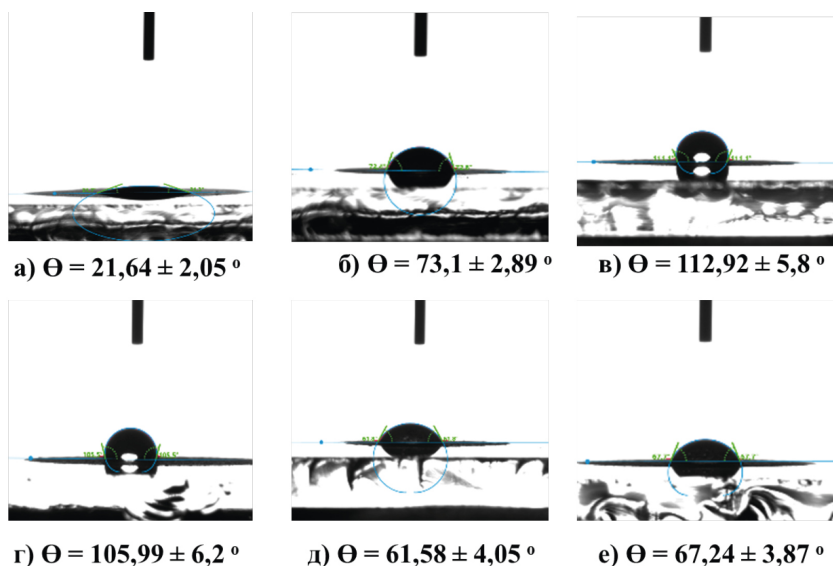


Рис. 2. Краевой угол смачивания исходного (а) и модифицированного разным количеством ЦТАБ бентонита: б) 0,5ЕКО; в) 1,0ЕКО; г) 1,5ЕКО; д) 2,0ЕКО; е) 2,5ЕКО

Fig. 2. Contact angle of the original (a) and bentonite modified with different amounts of CTAB: (b) 0.5 EKO; (c) 1.0 EKO; (d) 1.5 EKO; (e) 2.0 EKO; (f) 2.5 EKO

Полученные данные по измерению краевых углов смачивания и дзета-потенциалов природной и модифицированной глины свидетельствуют об изменении структуры и физико-химических свойств поверхности бентонита при нанесении на нее сурфактанта. С целью выяснения межслоевой конфигурации интеркалированного поверхностно-активного вещества в смектитовой глине был использован метод ИК-Фурье спектроскопии.

В ИК-спектре исходного бентонита (рис. 3а) наблюдаются ряд полос, характерных для монтмориллонита, а также примесей в бентонитовой глине [10]. Примеси кварца соответствует полоса низкой интенсивности при 797 см^{-1} . Полосы при 3445 и 1635 см^{-1} относятся к валентным и деформационным колебаниям группы $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ адсорбционной воды. Валентным колебаниям групп Al_2-OH и $\text{Al}(\text{Mg})-\text{OH}$ соответствует широкая полоса с максимумом 3624 см^{-1} , тогда как слабые полосы при 916 и 839 см^{-1} относятся к деформационным колебаниям структурных гидроксильных групп. Кроме того, в спектре наблюдаются интенсивные полосы валентных и деформационных колебаний связей $\text{Si}-\text{O}$ и $\text{Al}-\text{O}$ при 1037 , 525 и 470 см^{-1} .

На ИК спектре модифицированного образца (рис. 3б) присутствуют полосы валентных и деформационных колебаний метильных и метиленовых групп молекул модификатора в области $3000-2800$ и $1500-1400\text{ см}^{-1}$, соответственно, которых нет в ИК спектре исходной глины (рис. 3а).

Интенсивное поглощение в области $3700-3200\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре органоглин (рис. 3б) соответствует валентным колебаниям адсорбированных на поверхности алюмосиликата молекул H_2O и структурных OH -групп. Валентным колебаниям отдельных групп Al_2-OH и $\text{Al}(\text{Mg})-\text{OH}$ внутри кристаллической упаковки соответствует интенсивное поглощение с максимумом при 3624 см^{-1} [16; 20]. На полосе можно заметить два перегиба при 3653 и 3698 см^{-1} , что может быть связано с наличием примесей в кристаллической решетке бентонита, с катионами которых OH -группы образуют разные по прочности водородные связи.

Деформационные колебания связей $\text{Al}(\text{Mg})-\text{OH}$ и Al_2-OH проявляются в спектре органобентонита при 839 и 916 см^{-1} , соответственно. Полоса при 3230 см^{-1} отвечает валентным колебаниям OH -групп отдельно адсорбированных молекул воды. Тогда как валентным колебаниям $\text{O}-\text{H}$ связи полимолекулярно адсорбированных молекул H_2O , связанных слабыми водородными связями между собой и с OH -группами межслоевой поверхности бентонита соответствует широкая полоса в области $3420-3450\text{ см}^{-1}$. Полоса около 1640 см^{-1} , расщепленная на два подмаксимума при 1638 и 1623 см^{-1} , относится к деформационным колебаниям молекул воды.

Заметное снижение интенсивности всех полос OH -групп в ИК спектре свидетельствует об уменьшении гидратации поверхности бентонита из-за ее обработки ЦТАБ, что вызывает изменение гидрофильных свойств глины на гидрофобные [11, 16].

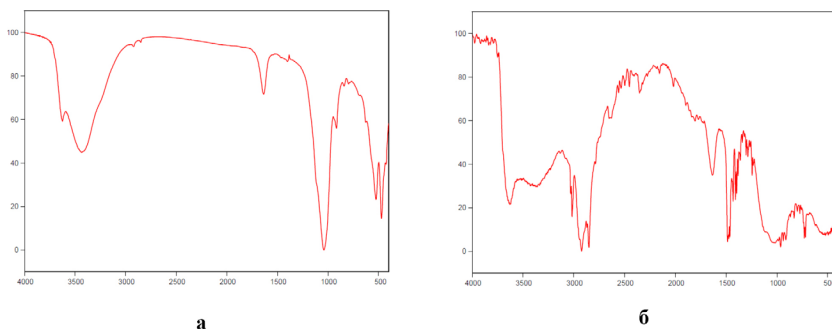


Рис. 3. ИК спектры: исходного бентонита (а), органоглины 2,5ЕКО (б)

Fig. 3. IR spectra: raw bentonite (a), 2.5EKO organoclay (b)

Уравнение Иогансена (1) позволяет оценить энтальпию водородной связи образованную ОН-группами в пакете алюмосиликата и молекулами адсорбированной воды разного типа [1; 2]:

$$-\Delta H = 0,3 \cdot (\Delta \nu - 40)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

где $\Delta \nu = \nu_m - \nu$, $\nu_m = 3750 \text{ см}^{-1}$ – частота колебания отдельных молекул воды; ν – частота рассматриваемой полосы в ИК-спектре.

В таблице 2 приведены величины рассчитанных по уравнению (1) энтальпий водородных связей в исходном и модифицированном ЦТАБ бентоните.

Таблица 2.

Энтальпии водородных связей между изолированными ОН-группами поверхности алюмосиликата ($-\Delta H_1$), ассоциированными ($-\Delta H_2$) и отдельными ($-\Delta H_3$) молекулами воды

Table 2. Enthalpies of hydrogen bonds between isolated OH groups on the aluminosilicate surface ($-\Delta H_1$), associated water molecules ($-\Delta H_2$), and individual water molecules ($-\Delta H_3$)

Образец	ν , см^{-1}	$-\Delta H_1$, ккал/ моль	ν , см^{-1}	$-\Delta H_2$, ккал/ моль	ν , см^{-1}	$-\Delta H_3$, ккал/ моль
Бентонит	3624	2,8	3475	4,6	3235	6,5
Органобентонит	3624	2,8	3428	5,0	3230	6,6

Из данных таблицы 2 следует, что модифицирование бентонита ЦТАБ слабо влияет на энтальпию образования водородных связей. Вместе с тем, для органобентонита величина $-\Delta H_3$ превышает значение $-\Delta H_2$ на 1,6 ккал/моль. Это свидетельствует о том, что изолированные молекулы воды прочнее связаны водородной связью с поверхностью бентонита, чем полимолекулярная вода.

Валентным колебаниям связей Si-O в кристаллическом каркасе органобентонита соответствует наиболее интенсивная полоса при 1039 см^{-1} в спектре. Деформационные колебания связей Al-O-Al и Si-O-Si фиксируются в спектре при 470 и 522 см^{-1} . Отметим, что модификация бентонита ЦТАБ хотя и не вызывает заметных изменений в положении этих максимумов по сравнению с чистым бентонитом, полосы валентных и деформационных колебаний в кристаллической решетке органобентонита становятся более узкими и интенсивными. Вероятно, это связано с изменением силового поля на границе сурфактант-бентонит под влиянием многоатомных катионов ЦТА⁺.

Симметричные и антисимметричные валентные колебания триметиламмониевой группы CH_3N^+ проявляются в спектре органоглины при 3017 и 3031 см^{-1} , соответственно. Пики при 2942 и 2890 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям концевой CH_3 -группы C16-цепи молекулы адсорбированного и интеркалированного ЦТАБ.

Полосы валентных колебаний групп CH_2 алкильной части сурфактанта смещены в сторону больших частот по сравнению со спектром чистого кристаллического ЦТАБ. Частота этих полос чувствительна к соотношению *гош*/*транс*-конформеров алкиламмониевых цепей. Сдвиг от низких частот, характерных для высокоупорядоченных, полностью *транс*-конформаций молекул в кристалле, к более высоким частотам сопровождается увеличением числа *гош*-конформеров, присутствующих в растворе («беспорядок» цепи) [14]. Так, в спектре кристаллического ЦТАБ наблюдаются полосы симметричных и антисимметричных колебаний при 2850 и 2918 см^{-1} в основном *транс*-конформеров с вытянутыми метиленовыми цепочками. В ИК спектре органоглин с разным содержанием ЦТАБ (от 0,5 до 2,5ЕКО) на спектральных кривых появляются две полосы в более высокочастотной области в виде перегибов при 2869 и 2959 см^{-1} , которые характерны для симметричных и антисимметричных колебаний *гош*-конформеров (рис. 3б). Эти данные свидетельствуют о сосуществовании упорядоченных и неупорядоченных конформеров молекул ПАВ в органоглинах, причем количество *транс*-конформеров возрастает с увеличением уровня нагрузки поверхностно-активного вещества. Очевидно, межслоевые органические фазы в органоглинах состоят из доменов полностью *транс*-цепей и доменов неупорядоченных *гош*-цепей. Небольшая разница энергий между *транс*- и *гош*-конформерами алкильных цепей обеспечивает значительную степень конформационной свободы для хвостовой части алкильной цепи поверхностно-активного вещества, огра-

ниченную только размерами межслоевой галереи бентонита. Вместе с тем, полосы валентных колебаний метиленовых групп *транс*-изомеров (2918 и 2850 см^{-1}) в ИК спектрах всех органоглин являются самыми интенсивными (рис. 3в), что говорит о преобладании и, следовательно, о возможности существования высокоупорядоченных микрокристаллических фаз ЦТАБ (моно- и бимолекулярных слоев) на алюмосиликатной поверхности.

Ранее на основании данных рентгеновской дифракции авторы работы [23] предположили, что с увеличением плотности упаковки расположение интеркалированных молекул ПАВ в межслоевом пространстве варьируется от латерального монослоя (параллельное расположение углеводородной цепи) к латеральному бислою, затем к монослою парафинового типа (алкиламмониевая цепь располагается под определенным углом к алюмосиликатной поверхности) и, наконец, к бислою парафинового типа.

Расщепление полос ножничных и маятниковых колебаний метиленовых групп алкильных хвостов в области $1450\text{--}1490$ и $710\text{--}740\text{ см}^{-1}$ является отражением межмолекулярного взаимодействия между двумя соседними углеводородными цепями ЦТАБ в элементарной орторомбической ячейке кристаллической решетки (давыдовское расщепление) [12]. В спектре органобентонитов с высоким содержанием ЦТАБ (2,5ЕКО) ножничные колебания CH_2 -групп проявляются в виде дублета при 1462 и 1472 см^{-1} (рис. 3в), тогда как в спектре образца с низким содержанием сурфактанта (0,5ЕКО) фиксируется широкий синглет при 1472 см^{-1} . Эти широкие синглеты относятся к неупорядоченной гексагональной упаковке субъчеек, где алкильная цепь свободно вращается вокруг своей оси. По мере увеличения плотности упаковки интеркалированного ПАВ синглеты расщепляются в дублеты. Аналогично давыдовское расщепление наблюдается и для маятниковых колебаний CH_2 -групп, которое фиксируется в спектре органобентонита в виде двух полос при 719 и 730 см^{-1} при увеличении нагрузки сурфактанта до 2,5ЕКО (рис. 3б).

Полоса антисимметричных деформационных колебаний головной триметиламмонийной группы сурфактанта в спектре расщеплена в дублет (1482 и 1486 см^{-1}) (рис. 3б), что близко к полосам чистого кристаллического ЦТАБ (1480 и 1482 см^{-1}). Эти результаты указывают что группы $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ зафиксированы на поверхности слоя алюмосиликата.

Таким образом, анализ ИК-спектров природного бентонита и его модифицированных форм согласуется с данными по определению краевых углов и дзета-потенциала органоглин.

Заключение

1. Природная глина Таганского месторождения, отличающаяся высоким содержанием монтмориллонита (98,5%), была успешно интеркалирована ионообменной реакцией катионным ПАВ – цетилтриметиламмоний бромидом (ЦТАБ). Интеркаляция различных количеств четвертичных алкиламмониевых катионов (0,5-2,5ЕКО) в прослойки глины приводит к тому, что гидрофильные свойства необработанных глин изменяются на гидрофобные и органофильные.

2. Измерения краевых углов смачивания органобентонита с разным содержанием ЦТАБ показали, что при низкой концентрации сурфактанта (0,5-1,0ЕКО) значение краевого угла возрастает от 21,64° до 112,92°, затем уменьшается до 67,24° при более высокой концентрации ЦТАБ (1,5-2,5ЕКО).

3. Определение дзета-потенциала частиц органоглины показало, что рост содержания ЦТАБ в органоглине приводит к резкому снижению модуля отрицательных значений электрокинетического потенциала частиц от -63,8 мВ, затем их перезарядке с последующей стабилизацией положительных значений при +76,2 мВ.

4. Заметное снижение интенсивности всех полос ОН-групп в ИК спектре органоглин свидетельствует об уменьшении гидратации поверхности бентонита из-за ее обработки ЦТАБ, что вызывает изменение гидрофильных свойств глины сначала на гидрофобные, а затем снова на гидрофильные в зависимости от количества нанесенного катионного ПАВ.

5. В ИК спектре органоглин в области симметричных и антисимметричных валентных колебаний метиленовых групп, наряду с полосами *транс*-конформеров молекул сурфактанта с упорядоченным расположением алкиламмониевых цепей при 2850 и 2918 см⁻¹, характерным для чистого кристаллического ЦТАБ, наблюдаются перегибы на спектральных кривых при 2869 и 2959 см⁻¹. Высокочастотное смещение полос валентных колебаний СН₂-групп характерно для неупорядоченных *гош*-конформеров в растворе ЦТАБ. С ростом концентрации ПАВ доля *транс*-конформеров возрастает, что указывает на более упорядоченную ориентацию метиленовых звеньев.

6. В ИК-спектрах полученных образцов органоглин наблюдается расщепление полос в области деформационных колебаний СН₂-групп, обусловленное межмолекулярным взаимодействием между двумя близко расположенными углеводородными цепями в элементарной орторомбической ячейке кристаллического ЦТАБ (давидовское расщепление). Дублеты ножничных колебаний фиксируются при 1462 и 1472 см⁻¹, а дублеты

маятниковых колебаний – при 719 и 731 см⁻¹. Эти данные также подтверждают возможность существования различных микрокристаллических фаз сурфактанта (моно и бимолекулярных слоев) на внешней поверхности и в межслоевом пространстве бентонита.

Таким образом, жидкофазная интеркаляция катионов алкилтриметиламмония в бентонит Таганского месторождения является эффективным и простым методом приготовления модифицированных глин с регулируемыми гидрофильно-гидрофобными свойствами для применения в очистке окружающей среды от органических загрязнителей.

Информация о спонсорстве. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства просвещения РФ (Госзадание № 073-00065-25-01 от 18.03.2025 года на тему «Разработка сорбционных систем на основе минеральных слоистых материалов для адресной доставки лекарственных веществ»).

Список литературы

1. Безродная, Т. В., Несправа, В. В., Пучковская, Г. А., Чашечникова, И. Т., Бойко, Ю. П., & Баран, Я. (2011). Структура и спектроскопические свойства органоглин, модифицированных многостенными углеродными нанотрубками. *Журнал прикладной спектроскопии*, 78(1), 56–65. <https://doi.org/10.1007/s10812-011-9424-y>. EDN: <https://elibrary.ru/NCEZZP>
2. *Водородная связь*. (1981). [Под ред. Н. Д. Соколова] (стр. 112–155). Москва: Наука.
3. ГОСТ 21283-2024. (2024). *Глина бентонитовая для тонкой и строительной керамики. Методы определения показателя адсорбции и емкости катионного обмена*. Москва: Российский институт стандартизации, 1–5.
4. Карпова, Т. В., Булучевский, Е. А., & Лавренев, А. В. (2019). Композитные мезопористые материалы на основе кислотно-активированных монтмориллонитов. *Вестник Томского государственного университета. Химия*(16), 15–28. <https://doi.org/10.17223/24135542/16/2>. EDN: <https://elibrary.ru/HCTPFG>
5. Крупин, С. В., & Трофимова, Ф. А. (2010). *Коллоидно-химические основы создания глинистых суспензий для промышленного дела*. Казань: КНИТУ, 411. ISBN: 978-5-7882-0894-7. EDN: <https://elibrary.ru/ZGJWYN>
6. Переломов, Л. В., Агросченко, Ю. М., Минкина, Т. М., Переломова, И. В., Бауэр, Т. В., & Пинский, Д. Л. (2021). Органоглины — новый класс перспективных сорбентов для ремедиации химически загрязненных объектов окружающей среды. *Агрохимия*, 8, 82–96. <https://doi.org/10.31857/S0002188121080111>. EDN: <https://elibrary.ru/XSDTAQ>

7. Четчко, Е. С., Толпешта, И. И., & Завгородняя, Ю. А. (2017). О возможности использования модифицированного додецилтриметиламмоний бромидом бен-тонита для очистки вод от нефти и ее водорастворимых компонентов. *Вестн. Моск. ун-та. Почвоведение*, 17(3), 33–3.
8. Bergaya, F., Jaber, M., & Lambert, J. (2011). Organophilic Clay Minerals. In M. Galimberti (Ed.), *Rubber-Clay Nanocomposites – Science, Tecnology and Applications* (pp. 45–86). New York: J. Wiley and Sons. <https://doi.org/10.1002/9781118092866.ch2>.
9. Bergaya, F., Theng, B. K. G., & Lagaly, G. (2006). *Handbook of Clay Science*. Amsterdam: Elsevier, 1246.
10. Chukanov, N. V. (2014). *Infrared spectra of mineral species: Extended library*. Mineralogy. Dordrecht: Springer, 1, 1733.
11. Cubuk, O., Caglar, B., Topcu, C., Coldur, F., Sarp, G., Tabak, A., & Sahin, E. (2015). Structural characterization of hexadecyltrimethylammonium-smectite composites and their potentiometric electrode applications. *Applied Surface Science*, 338, 99–112. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.110>.
12. Gureva, S. A., Marikhin, V. A., & Vlasova, E. N. (2023). Specifics of n-Alkanes Polymorphism during Temperature Phase Transitions. *Physics of the Solid State*, 65(12), 2197–2204. <https://doi.org/10.61011/PSS.2023.12.57695.246>.
13. Jai Prakash, B. S. (2004). Surface Thermodynamics of Clays (pp. 90–117). [https://doi.org/10.1016/S1573-4285\(04\)80038-3](https://doi.org/10.1016/S1573-4285(04)80038-3).
14. Li, Z., Jiang, W.-T., & Hong, H. (2008). An FTIR investigation of hexadecyltrimethylammonium intercalation into rectorite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 71(4), 1525–1534. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2008.05.015>. EDN: <https://elibrary.ru/KUPFWR>
15. Liang, H., Long, Z., Yang, S., & Dai, L. (2015). Organic modification of bentonite and its effect on rheological properties of paper coating. *Applied Clay Science*, 104, 106–109. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.11.015>.
16. Madejová, J. (2003). FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*, 31(1), 1–10. [https://doi.org/10.1016/S0924-2031\(02\)00065-6](https://doi.org/10.1016/S0924-2031(02)00065-6). EDN: <https://elibrary.ru/BACCB>
17. Moslemizadeh, A., Khezerloo-ye Aghdam, S., Shahbazi, K., Khezerloo-ye Aghdam, H., & Alboghobeish, F. (2016). Assessment of swelling inhibitive effect of CTAB adsorption on montmorillonite in aqueous phase. *Applied Clay Science*, 127–128, 111–122. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.04.014>.
18. Perelomov, L., Gertsen, M., Mandzhieva, S., Sychev, V., Dudnikova, T., Khaidanov, I., Perelomova, I., Minkina, T., & Atroshchenko, Y. (2025). Adsorption of Antibiotics by Natural Clay Minerals. *Minerals*, 15(7), 733. <https://doi.org/10.3390/min15070733>. EDN: <https://elibrary.ru/RKDBTC>

19. Schampera, B., Šolc, R., Tunega, D., & Dultz, S. (2016). Experimental and molecular dynamics study on anion diffusion in organically modified bentonite. *Applied Clay Science*, 120, 91–100. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.11.026>.
20. Vicente-Rodríguez, M. A., Suarez, M., Bañares-Muñoz, M. A., & de Dios Lopez-Gonzalez, J. (1996). Comparative FT-IR study of the removal of octahedral cations and structural modifications during acid treatment of several silicates. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 52(13), 1685–1694. [https://doi.org/10.1016/S0584-8539\(96\)01771-0](https://doi.org/10.1016/S0584-8539(96)01771-0). EDN: <https://elibrary.ru/ANTZXJ>
21. Wu, W. (2001). Baseline Studies of the Clay Minerals Society Source Clays: Colloid and Surface Phenomena. *Clays and Clay Minerals*, 49(5), 446–452. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2001.0490511>. EDN: <https://elibrary.ru/TOSUOL>
22. Zhang, J., Li, L., Xu, J., & Sun, D. (2014). Effect of cetyltrimethylammonium bromide addition on the emulsions stabilized by montmorillonite. *Colloid and Polymer Science*, 292(2), 441–447. <https://doi.org/10.1007/s00396-013-3089-4>. EDN: <https://elibrary.ru/UAIYVS>
23. Zhu, L., Zhu, R., Xu, L., & Ruan, X. (2007). Influence of clay charge densities and surfactant loading amount on the microstructure of CTMA-montmorillonite hybrids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 304(1–3), 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.04.019>. EDN: <https://elibrary.ru/LPHAZL>

References

1. Bezrodnaya, T. V., Nesprava, V. V., Puchkovskaya, G. A., Chashechnikova, I. T., Boyko, Yu. P., & Baran, Ya. (2011). Structure and spectroscopic properties of organoclays modified with multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Applied Spectroscopy*, 78(1), 56–65. <https://doi.org/10.1007/s10812-011-9424-y>. EDN: <https://elibrary.ru/NCEZZP>
2. *Hydrogen bond*. (1981). [Ed. by N. D. Sokolov] (pp. 112–155). Moscow: Nauka.
3. GOST 21283-2024. (2024). *Bentonite clay for fine and construction ceramics. Methods for determining the adsorption index and cation exchange capacity*. Moscow: Russian Institute of Standardization, 1–5.
4. Karpova, T. V., Buluchevsky, E. A., & Lavrenov, A. V. (2019). Composite mesoporous materials based on acid-activated montmorillonites. *Bulletin of Tomsk State University. Chemistry*(16), 15–28. <https://doi.org/10.17223/24135542/16/2>. EDN: <https://elibrary.ru/HCTPFG>
5. Krupin, S. V., & Trofimova, F. A. (2010). *Colloidal-chemical foundations for creating clay suspensions for industrial applications*. Kazan: KNRTU, 411. ISBN: 978-5-7882-0894-7. EDN: <https://elibrary.ru/ZGJWYN>
6. Perelomov, L. V., Atroshchenko, Yu. M., Minkina, T. M., Perelomova, I. V., Bauer, T. V., & Pinsky, D. L. (2021). Organoclays – a new class of promising sorbents for

- remediation of chemically contaminated environmental objects. *Agrochemistry*, 8, 82–96. <https://doi.org/10.31857/S0002188121080111>. EDN: <https://elibrary.ru/XS-DTAQ>
7. Chechetko, E. S., Tolpeshta, I. I., & Zavgorodnyaya, Yu. A. (2017). On the possibility of using dodecyltrimethylammonium bromide-modified bentonite for water purification from oil and its water-soluble components. *Bulletin of Moscow University. Soil Science*, 17(3), 33–3.
 8. Bergaya, F., Jaber, M., & Lambert, J. (2011). Organophilic Clay Minerals. In M. Galimberti (Ed.), *Rubber-Clay Nanocomposites – Science, Technology and Applications* (pp. 45–86). New York: J. Wiley and Sons. <https://doi.org/10.1002/9781118092866.ch2>.
 9. Bergaya, F., Theng, B. K. G., & Lagaly, G. (2006). *Handbook of Clay Science*. Amsterdam: Elsevier, 1246.
 10. Chukanov, N. V. (2014). *Infrared spectra of mineral species: Extended library*. Mineralogy. Dordrecht: Springer, 1, 1733.
 11. Cubuk, O., Caglar, B., Topcu, C., Coldur, F., Sarp, G., Tabak, A., & Sahin, E. (2015). Structural characterization of hexadecyltrimethylammonium-smectite composites and their potentiometric electrode applications. *Applied Surface Science*, 338, 99–112. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.110>.
 12. Gureva, S. A., Marikhin, V. A., & Vlasova, E. N. (2023). Specifics of n-Alkanes Polymorphism during Temperature Phase Transitions. *Physics of the Solid State*, 65(12), 2197–2204. <https://doi.org/10.61011/PSS.2023.12.57695.246>.
 13. Jai Prakash, B. S. (2004). Surface Thermodynamics of Clays (pp. 90–117). [https://doi.org/10.1016/S1573-4285\(04\)80038-3](https://doi.org/10.1016/S1573-4285(04)80038-3).
 14. Li, Z., Jiang, W.-T., & Hong, H. (2008). An FTIR investigation of hexadecyltrimethylammonium intercalation into rectorite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 71(4), 1525–1534. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2008.05.015>. EDN: <https://elibrary.ru/KUPFWR>
 15. Liang, H., Long, Z., Yang, S., & Dai, L. (2015). Organic modification of bentonite and its effect on rheological properties of paper coating. *Applied Clay Science*, 104, 106–109. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.11.015>.
 16. Madejová, J. (2003). FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*, 31(1), 1–10. [https://doi.org/10.1016/S0924-2031\(02\)00065-6](https://doi.org/10.1016/S0924-2031(02)00065-6). EDN: <https://elibrary.ru/BACBB>
 17. Moslemizadeh, A., Khezerloo-ye Aghdam, S., Shahbazi, K., Khezerloo-ye Aghdam, H., & Alboghobeish, F. (2016). Assessment of swelling inhibitive effect of CTAB adsorption on montmorillonite in aqueous phase. *Applied Clay Science*, 127–128, 111–122. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.04.014>.

18. Perelomov, L., Gertsen, M., Mandzhieva, S., Sychev, V., Dudnikova, T., Khaidanov, I., Perelomova, I., Minkina, T., & Atroshchenko, Y. (2025). Adsorption of Antibiotics by Natural Clay Minerals. *Minerals*, 15(7), 733. <https://doi.org/10.3390/min15070733>. EDN: <https://elibrary.ru/RKDBTC>
19. Schampera, B., Šolc, R., Tunega, D., & Dultz, S. (2016). Experimental and molecular dynamics study on anion diffusion in organically modified bentonite. *Applied Clay Science*, 120, 91–100. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.11.026>.
20. Vicente-Rodríguez, M. A., Suarez, M., Bañares-Muñoz, M. A., & de Dios Lopez-Gonzalez, J. (1996). Comparative FT-IR study of the removal of octahedral cations and structural modifications during acid treatment of several silicates. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 52(13), 1685–1694. [https://doi.org/10.1016/S0584-8539\(96\)01771-0](https://doi.org/10.1016/S0584-8539(96)01771-0). EDN: <https://elibrary.ru/ANTZXJ>
21. Wu, W. (2001). Baseline Studies of the Clay Minerals Society Source Clays: Colloid and Surface Phenomena. *Clays and Clay Minerals*, 49(5), 446–452. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2001.0490511>. EDN: <https://elibrary.ru/TOSUOL>
22. Zhang, J., Li, L., Xu, J., & Sun, D. (2014). Effect of cetyltrimethylammonium bromide addition on the emulsions stabilized by montmorillonite. *Colloid and Polymer Science*, 292(2), 441–447. <https://doi.org/10.1007/s00396-013-3089-4>. EDN: <https://elibrary.ru/UAIYVS>
23. Zhu, L., Zhu, R., Xu, L., & Ruan, X. (2007). Influence of clay charge densities and surfactant loading amount on the microstructure of CTMA-montmorillonite hybrids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 304(1–3), 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.04.019>. EDN: <https://elibrary.ru/LPHAZL>

ВКЛАД АВТОРОВ

Атрошенко Ю.М.: разработка концепции научной работы.

Соколов А.А., Симонов Р.В., Сидяков С.А.: проведение литературного поиска, проведение исследований.

Переломов Л.В., Шахкельдян И.В.: консультирование по вопросам методологии и реализации исследования.

AUTHOR CONTRIBUTIONS

Yuri M. Atroshchenko: development of the concept of scientific work.

Artiom A. Sokolov, Roman V. Simonov, Sergei A. Sidiyakov: conducting a literature search, conducting research.

Leonid V. Perelomov, Irina V. Shakhkeldyan: consulting on the methodology and implementation of the research.

ДАННЫЕ ОБ АВТОРАХ

Соколов Артем Алексеевич, аспирант кафедры химии

*Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого
пр. Ленина, 125, г. Тула, 300026, Российская Федерация
artiom.sokolov.2000@gmail.com*

Симонов Роман Викторович, научный сотрудник лаборатории биогеохимии Научного центра

*Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого
пр. Ленина, 125, г. Тула, 300026, Российская Федерация
tulalse2020@mail.ru*

Сидяков Сергей Андреевич, инженер кафедры химии

*Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого
пр. Ленина, 125, г. Тула, 300026, Российская Федерация
serzh.sidyakov.01@mail.ru*

Переломов Леонид Викторович, кандидат биологических наук, заведующий лабораторией биогеохимии Научного центра

*Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого
пр. Ленина, 125, г. Тула, 300026, Российская Федерация
perelomov@rambler.ru*

Шахкельдян Ирина Владимировна, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры химии

*Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого
пр. Ленина, 125, г. Тула, 300026, Российская Федерация
ira.shakhkeldyan@mail.ru*

Атрощенко Юрий Михайлович, доктор химических наук, профессор, директор Научного центра

*Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого
пр. Ленина, 125, г. Тула, 300026, Российская Федерация
reaktiv@tsput.ru*

DATA ABOUT THE AUTHORS

Artiom A. Sokolov, Postgraduate Student of the Department of Chemistry

Lev Tolstoy Tula State Pedagogical University

125, Lenin Ave., Tula, 300026, Russian Federation

artiom.sokolov.2000@gmail.com

SPIN-code: 9510-6449

ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-9900-3665>

Roman V. Simonov, Researcher of the Laboratory of Biogeochemistry at the Scientific Center

Lev Tolstoy Tula State Pedagogical University

125, Lenin Ave., Tula, 300026, Russian Federation

tulalse2020@mail.ru

SPIN-code: 3655-2676

ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-8337-8147>

Sergei A. Sidyakov, Engineer of the Department of Chemistry

Lev Tolstoy Tula State Pedagogical University

125, Lenin Ave., Tula, 300026, Russian Federation

serzh.sidyakov.01@mail.ru

SPIN-code: 2989-2210

ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-5227-0401>

Leonid V. Perelomov, PhD in Biology, Head of the Laboratory of Biogeochemistry at the Scientific Center

Lev Tolstoy Tula State Pedagogical University

125, Lenin Ave., Tula, 300026, Russian Federation

perelomov@rambler.ru

SPIN-code: 2695-0200

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0507-4968>

ResearcherID: J-6178-2016

Scopus AuthorID: 12545141100

Irina V. Shakhkeldyan, Doctor of Chemistry, Professor, Professor of the Department of Chemistry

Lev Tolstoy Tula State Pedagogical University

125, Lenin Ave., Tula, 300026, Russian Federation

ira.shakhkeldyan@mail.ru

SPIN-code: 6173-4296

ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-4049-6168>

Scopus Author ID: 6603541419

Yuri M. Atroshchenko, Doctor of Chemistry, Professor, Director of the Scientific Center

Lev Tolstoy Tula State Pedagogical University

125, Lenin Ave., Tula, 300026, Russian Federation

reaktiv@tsput.ru

SPIN-code: 9358-1895

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7235-8330>

ResearcherID: K-4859-2015

Scopus Author ID: 6701535725

Поступила 31.10.2025

После рецензирования 26.12.2025

Принята 14.01.2026

Received 31.10.2025

Revised 26.12.2025

Accepted 14.01.2026