

2. Пат. WO/2005/044938 Barrier coating of a non-elastomeric polymer and a dispersed layered filler in a liquid carrier and coated articles C09D 7/12 (19.12.2003)
3. Мюллер Б., Пот У., Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур. – М:ООО «Пэйнт-Медиа», 2007. – 237 с.
4. ГОСТ 2119.7-75 Красители органические и пигменты неорганические. Методы определения маслоёмкости.
5. ГОСТ 28575-90 Защита от коррозии в строительстве. Конструкции бетонные и железобетонные: испытание паропроницаемости защитных покрытий;
6. Свідерський В.А., Миронюк О.В. Оптимізація структури композиційного матеріалу за рахунок питомого вмісту наповнювача та його просторової конфігурації в матриці. – Тези доповіді V Міжнародної науково-технічної конференції СтройХИМИЯ 2008 16-18 квітня 2008, - С.109-120;
7. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. - М.:Химия., 1977 – 304 с.

УДК 691.261.2:544.722.122

ВЛАСТИВОСТІ ПОВЕРХНІ ПРОМИСЛОВИХ КАОЛІНІВ

В.Г. Сальник

Кандидат технічних наук

ЗАТ "Славутський комбінат "Будфарфор"

вул. Дзержинського, 122, м. Славута, Хмельницька обл., Україна,
30002

Контактний тел.: (03842) 2-22-41

E-mail: valeriy.salnik@budfarfof.com.ua

Показано особливості і вплив кристалохімічної структури незбагачених і збагачених каолінів на ступінь їх ліофільності, що є фактором регулювання структурно-механічних і реологічних властивостей шлікерних мас в технології кераміки

Вступ

Властивості водних дисперсних систем, до яких відносяться керамічні маси, залежать від хіміко-мінералогічного складу і дисперсності сировинних компонентів, ступеню взаємодії поверхні дисперсних частинок з водним дисперсійним середовищем. Ці фактори визначають реологічні та структурно-механічні характеристики шлікерних мас з вологістю 32-35 мас.%, що застосовуються для литва санітарної кераміки.

Невідемним складником мас є каоліни, значний вміст яких обумовлює відповідний вплив на процеси коагуляційного структуроутворення водних дисперсних систем.

Властивості поверхні каоліну визначаються цілою низкою факторів, які доцільно класифікувати за наступними ознаками:

- особливості хімічного складу, кристалохімічної структури і властивостей поверхні основного породотворюючого мінерала - каолініту;

- ступінь впливу на фізико – хімічні властивості каоліну, як кінцевого продукту, супутніх природних домішок та неглинистих компонентів;

- глибина зміни ліпофільно – ліофільних властивостей поверхні каоліну в процесі збагачення та рівень їх стабільності в залежності від складу вихідної сировини і технологічних параметрів конкретного способу;

- можливості і ступень завершеності процесів взаємодії каолінів різного ступеня збагачення з іншими складовими технічних дисперсій в процесі їх приготування.

Тому для об'єктивності та достовірності вивчення властивостей різних видів каолінів, оцінки їх реакційної здатності на етапах технологічного процесу приготування і використання шлікерних мас для виготовлення санітарної кераміки необхідно комплексне використання сучасних методів фізико – хімічного аналізу, в тому числі ІЧ – спектроскопії, що стало метою наших досліджень.

Методика та об'єкти дослідження

Із врахуванням результатів останніх досліджень по ІЧ – спектроскопії каолінів було зроблено наступне віднесення характеристик для зв'язків Si – O – Si, Si – O – Al, Si – O – (Al) та Si – O⁻ смуг поглинання [1-3].

Валентні коливання:

1100см⁻¹ - ν_{Si-O-Si}

1020см⁻¹ - ν_{Si-O⁻}

980см⁻¹ - ν_{Si-O⁻}

780см⁻¹ - ν_{Si-O-(Al)}

740см⁻¹ - ν_{Si-O-Al}

680см⁻¹ - ν_{Si-O-Si}

Деформаційні коливання:

526см⁻¹ - δ_{Si-O-Al}

453см⁻¹ - δ_{Si-O⁻}

Такий вибір характеристичних смуг поглинання хімічних зв'язків основних структуруючих елементів каолінів дозволяє, на наш погляд, достатньо об'єктивно оцінити особливості досліджуваних матеріалів. Підтвердження цьому слугує кількісний та якісний аналіз широкого спектру характеристичних смуг поглинання для зв'язків Si – O – Si, Si – O – (Al) та Si – O⁻. Їх оцінка здійснюється як для валентних так і деформаційних коливань.

Окрім того при аналізі здійснюється диференціація стосовно смуги поглинання в ІЧ – спектрах каолінів відповідальні за місткові Si – O – (Si) та немісткові Si – O зв'язки в межах одного тетраедра.

Таким чином, на основі запропонованого підходу можливо виділити наступні групи характеристичних коливань в ІЧ – спектрах природних каолінів:

1100 і 680 см⁻¹ - валентні коливання місткових зв'язків

Si – O – (Si)

1020 і 980 см⁻¹ - валентні коливання немісткових зв'язків

Si – O⁻

780 і 740 см⁻¹ - валентні коливання зв'язків Si – O – (Al) та Si – O – Al

Окремою групою розглядаються смуги поглинання відповідальні за деформаційні коливання зв'язків Si – O – Al (526см⁻¹) і Si – O⁻ (453см⁻¹).

Стан і кількість адсорбованої води на поверхні каолінів досліджувались методами ІЧ-спектроскопії - смуги поглинання характерні для валентних (3440 см⁻¹) та деформаційних (1605см⁻¹) коливань молекул адсорбованої води в поєднанні з оцінкою енергетичного стану поверхні дисперсних матеріалів по змочуванню при натіканні [4,5]. Характерною особливістю вказаного методу є можливість оцінити одночасно ступінь змочування глини полярними і неполярними розчинниками (відповідно вода і бензол) та ступінь дисперсності досліджуваного матеріалу (коефіцієнт фільтрації і питома ефективна поверхня).

В якості об'єктів досліджень були обрані вітчизняні каоліни, що використовуються в складі мас для виробництва санітарної кераміки способом литва. Це збагачені каоліни марки КС – 1 Глуховецького і Присянівського родовищ зі вмістом неглинистої складової відповідно 0.2 та 0.8 мас.%. Незбагачені каоліни (обзнівський КО – 1, турбівський, глуховецький КССК і катеринівський Е2013) мають вміст неглинистих компонентів в межах від 0.8 мас.% для КО-1 до 66.5мас.% для Е2013 [6,7].

Експериментальна частина

Для аналізу хімічної будови поверхні каолінів за допомогою методів ІЧ – спектроскопії були обрані смуги поглинання, відповідальні за коливання поверхневих і структурних гідроксильних груп, зв'язаних з атомами кремнію і алюмінію та води [3]. Саме ці функціональні групи і сполуки, як відомо [8], визначають разом з хімічним складом та структурно – кристалічною будовою основні фізико – хімічні властивості поверхні каолінів.

Орієнтуючись на базовий варіант (глуховецький КС-1) віднесення досліджуваних смуг поглинання було здійснене наступним чином:

- смуги 3680 і 3640см⁻¹ відносяться до валентних коливань внутрішніх поверхневих структурних гідроксильних груп (тобто груп, які знаходяться на поверхні каолінітових пакетів);

- максимум 3613см⁻¹ в спектрі каоліну зв'язують в основному з валентними коливаннями внутрішніх ОН-груп каолінітового пакета, розміщених в площині загальній для тетраедричних і октаедричних шарів;

- максимуми 926 і 900см⁻¹ відносяться до деформаційних коливань структурних гідроксильних груп каолініту, зв'язаних з октаедричними Al⁺³ катіонами;

- смуги 3440 і 1605см⁻¹ відносяться відповідно до валентних та деформаційних коливань адсорбованої води.

Оцінка інтенсивності і положення в ІЧ-спектрах смуг поглинання характерних для валентних коливань ОН-груп, які знаходяться на поверхні каолінітових пакетів (3680 і 3640см⁻¹) засвідчила про наявність їх певної залежності від складу і структури каолінів.

Стосовно базового каоліну (глуховецький КС-1) слід відмітити (табл.1) зміщення вказаних смуг поглинання в бік менших частот коливань на 20-25 см⁻¹ (для класичного каолініту вони фіксуються відповідно при 3700 і 3665 см⁻¹)

Зміщення смуги поглинання при 3680 см⁻¹ в бік більших хвильових чисел для всіх інших досліджуваних каолінів становить від 20 до 33 см⁻¹. Причому його максимальні значення зафіксовані для каолінів з мінімальним вмістом неглинистої складової. Інтенсивність цієї смуги поглинання для цих же каолінів, а також просянського, складає 78-92 % від базової. Для інших незбагачених каолінів цей показник знаходиться на рівні 60-68 %.

Аналогічні закономірності спостерігаються і в зміні інтенсивності іншої смуги поглинання відповідальної за валентні коливання поверхневих ОН-груп (3640см⁻¹).

Однак в кількісному відношенні вони дещо різняться. А саме для глуховецького КССК та катеринівського Е2013 вона становить від 49 до 58%, а для всіх інших від 76 до 101%. Зміщення вказаної смуги становить відповідно 0 та 20-27 см⁻¹.

Стосовно смуги поглинання при 3613см⁻¹ (у каолініта 3625см⁻¹) слід відмітити, що по інтенсивності та ступенем зміщення, при наявності закономірностей в їх зміні аналогічних описаних вище, вона займає проміжне положення між смугами при 3680 та 3640 см⁻¹.

Таблиця 1

Зміна положення та інтенсивності ІЧ – смуг поглинання, характерних для коливань ОН – груп і адсорбованої води в складі каолінів

| Каолін | Характеристична смуга поглинання, см ⁻¹ | | | | | | |
|----------------------|--|---------------|--------------|---------------|---------------|--------------|--------------|
| | 3680 | 3640 | 3613 | 3440 | 1605 | 926 | 900 |
| глуховецький КС - 1 | | | | | | | |
| просяньський КС - 1 | 33 (78.2) | 27 (76.1) | 27 (80.0) | 13 (85.4) | 35 (63.2) | 14 (69.8) | 27 (74.4) |
| обознівський КО - 1 | 33 (78.2) | 20 (101.5) | 27 (98.7) | 13 (126.1) | 21 (110.5) | 14 (73.8) | 13 (75.2) |
| турбівський (сирець) | 20 (98.8) | 26 (86.6) | 13 (86.7) | 27 (100.0) | 35 (89.5) | 0 (81.7) | 13 (85.0) |
| глуховецький КССК | 20 (59.8) | 0 (49.2) | 7 (57.3) | 0 (78.0) | 35 (105.3) | 31 (69.8) | 27 (76.7) |
| катеринівський Е2013 | 33 (66.8) | 0 (58.2) | 13 (66.7) | 0 (97.6) | 35 (89.5) | 27 (77.0) | 27 (82.7) |

Таким чином, на основі результатів аналізу смуг поглинання ІЧ-спектрів характерних для валентних коливань ОН-груп, зв'язаних з поверхнею каолініто-вого пакету можливо констатувати, що кількість останніх зменшується мінімум на 8% у обознівського і максимум до 14% у просяньського КС-1 серед каолінів, що мають індекс впорядкованості більший від 0.8. В складі незбагачених каолінів їх вміст в порівнянні з глуховецьким КС-1 складає 49-68%.

Стосовно енергетики зв'язків ОН-груп з поверхнею каолініта слід відзначити, що за ступенем зміщення смуг характеристичних для їх валентних коливань вони розміщуються в наступний ряд: $3680\text{см}^{-1} > 3613\text{см}^{-1} > 3640\text{см}^{-1}$. При чому для останньої смуги у випадку глуховецького КССК та катеринівського каолінів зміщення не зафіксовано. Найменша енергія зв'язку ОН-груп з поверхнею за цим критерієм відмічається у просяньського і обознівського каолінів.

Деякі інші закономірності спостерігаються у відповідних структурних гідроксильних груп каолініту, зв'язаних з октаедричними Al^{+3} катіонами. У випадку глуховецького КС-1 смуги поглинання відповідні за їх деформаційні коливання зміщуються відповідно з 940 і 915см^{-1} до 922 і 900см^{-1} . В свою чергу максимальне і мінімальне зміщення в бік більших частот відмічених піків відносно базового каоліну спостерігається у незбагачених матеріалів – глуховецького КССК і катеринівського- $27 \div 31\text{см}^{-1}$ та турбівського-до 13см^{-1} . У інших каолінів величина такого зміщення коливається в межах $3-27\text{см}^{-1}$. Інтенсивність їх поглинання становить 70-81 % при ν 926см^{-1} та 74-85% при- ν 900см^{-1} . Найбільш інтенсивні піки характерні для турбівського каоліну – сирцю: гідроксильні групи, зв'язані з катіонами Al^{+3} за критерієм зміщення смуг поглинання характеризуються найбільшою, після глуховецького КС-1, енергією зв'язку. А її мінімум спостерігається у інших незбагачених каолінів.

Із врахуванням отриманих методом ІЧ-спектроскопії даних можливо передбачити, що внесок такого виду гідроксильних груп буде мати переважачий вплив на властивості поверхні у випадку незбагачених каолінів.

Аналіз валентних і деформаційних коливань на ІЧ-спектрах каолінів засвідчує наявність суттєвих відмінностей стану і кількості адсорбованої води на поверхні каолінів. Максимальне зміщення смуги при 3440см^{-1} спостерігається у турбівського каоліну (27см^{-1} в бік більших значень хвильових чисел). Відсутні зміщення в порівнянні з глуховецьким КС-1 у незбагачених каолінів. А для просяньського і обознівського їх величина складає 13см^{-1} . Інтенсивність цієї смуги найбільша для матеріалу КО-1 (126,1%). Для всіх інших вона змінюється в межах від 78 % (КССК) до 100 % (турбівський каолін).

Інтенсивність смуги поглинання відповідальної за деформаційні коливання молекул води, адсорбованих на поверхні каоліну, в залежності від складу останніх змінюється в більш вузькому діапазоні (від 89,5% (турбівський) до 110,5% (КО-1)). Виключення становить просяньський - 63,2%.

Зміщення смуги поглинання при 1605см^{-1} досягає 35см^{-1} при мінімальному значенні 21см^{-1} у каоліну КО-1. Тобто склад і структура каолінів в більшій мірі впливають на деформаційні коливання адсорбованої води.

Наявність таких специфічних особливостей в складі і структурі стосовно досліджуваних каолінів (хімічний і мінералогічний склад, кристалохімічна будова, концентрація та енергетичний стан функціональних груп (ОН) і адсорбованої води, параметри макроструктури та інші фактори) суттєво ускладнює трактування кількісних показників, отриманих різними методами при оцінці енергетичного стану їх поверхні. Останній, як відомо, разом зі перерахованими вище особливостями-

ми визначають процеси структуроутворення в водних дисперсіях глинистих матеріалів.

Стосовно змочування водою слід відмітити, що каоліни, як на це вказувалось раніше [3], завдяки своїй кристалохімічній будові та складу характеризуються відносно невисокими кількісними показниками (табл.2).

Таблиця 2

Властивості поверхні дослідних каолінів

| Каолін | Змочування при натіканні / Коефіцієнт фільтрації, $K \cdot 10^{-6}$ | | Питома ефективна поверхня, m^2/g | | Умовний $tg\delta$ |
|---------------------------|---|------------|------------------------------------|--------|--------------------|
| | вода | бензол | вода | бензол | |
| глуховецький КС-1 | 0.024/0.95 | 0.194/1.03 | 36.0 | 17.0 | 0.114 |
| просянський КС-1 | 0.058/1.51 | 0.236/4.39 | 49.6 | 18.7 | 0.193 |
| обознівський КО-1 | 0.039/1.99 | 0.170/2.06 | 44.6 | 34.7 | 0.114 |
| глуховецький КССК | 0.061/4.16 | 0.145/5.27 | 20.0 | 14.3 | 0.088 |
| катеринівський Е2013 | 0.022/0.19 | 0.141/1.69 | 18.0 | 14.6 | 0.116 |
| турбівський каолін-сирець | 0.043/2.08 | 0.151/6.27 | 47.3 | 13.5 | 0.217 |

Для збагачених каолінів значення V_n складають в межах від 0,024 (глуховецький КС-1) до 0,058 (просянський КС-1). Практично в такому ж діапазоні вони знаходяться для інших каолінів.

Неполярними рідинами (бензол) каоліни змочуються значно краще. Значення V_n^1 зростають в 4-8 разів для каолінів марок КО і КС в порівнянні з водою та в 2,4-6,4 разів для незбагачених матеріалів.

Ефект максимального змочування досліджуваними рідинами реалізується у випадку просянського каоліну, а мінімального для катеринівського. Найменша диференціація в змочуванні водою і бензолом відмічена для каоліну КССК, а найбільша - для глуховецького КС-1.

Пояснення отриманих закономірностей при змочуванні можливе при використанні даних ІЧ - спектроскопії. По групі каолінів КС і КО найкраще змочування досягається у проб з найменшою інтенсивністю смуг поглинання характерних для ОН груп і води (просянський КС-1). Аналогічна закономірність спостерігається і для незбагачених матеріалів (глуховецький КССК).

Факт незначного змочування каоліну Е2031 можливо пояснити суттєвою відмінністю його мінералогічного складу від інших матеріалів (вміст каоліну складає тільки 31,6 мас.% у порівнянні з 53,5 - 68,1 мас.% у інших при співвідношенні каолініт : β - кварц відповідно 0,7 та 1,5 - 4,6). Не виключений варіант і впливу мікрокліну (~16,5 мас.%).

На процес змочування окрім хімічного і мінералогічного складу каолінів суттєво впливають і макроструктурні параметри їх часток, тобто форма, розміри і ступінь компактування останніх. Оцінити вплив цих факторів можливо з урахуванням такого показника як коефіцієнт фільтрації дисперсних систем. На відміну від змочування кількісні показники останнього змінюються в більш широкому діапазоні. Для води вони коливаються в межах від 0,19 до 4,16 10^{-6} , а для бензолу від 1,03 до 6,27 10^{-6} .

Слід зауважити, що величина коефіцієнта фільтрації не завжди являється визначальною для розвитку процесів змочування поверхні каолінів. Така закономірність спостерігається як для води, так і для бензолу. Типовим прикладом може бути каолін просянський КС-1.

Ефективна питома поверхня досліджуваних каолінів являється показником, який однозначно дозволяє оцінити внесок як фактора змочування каолінів так і їх макроструктури та ступеня компактування. Необхідно відмітити, що по воді її значення складають від 49,6 m^2/g (просянський КС-1) до 18,0 m^2/g (Е2031), а по бензолу від 34,7 m^2/g (КО-1) до 13,5 m^2/g (турбівський каолін). При цьому слід відмітити значне - приблизно в 2 рази (за виключенням турбівського каоліну) перевищення питомої ефективної поверхні по воді у каолінів КС-1 і КО-1 над аналогічними показниками для незбагачених каолінів. Ці параметри суттєво не відрізняються при використанні в якості змочуючої рідини бензола. Виключення складає КО-1.

За абсолютними показниками найбільш розвинена питома ефективна поверхня у обознівського та просянського каолінів, а найменша у катеринівського. Слід також відмітити, що поверхня по воді у матеріалів з високим вмістом каолініту (неглиниста складова має бути меншою ~25 % по масі) в 1-2,5 разів вища у порівнянні з менш збагаченими каолінами.

Одним із пояснень наявності високої питомої ефективної поверхні у каоліну КО-1 при змочуванні бензолом (в 2 рази вищої ніж у всіх інших) може бути значний вміст основного матеріалу природного походження при відсутності наслідків фізико-хімічного збагачення.

Стосовно оцінки ефективного стану поверхні каолінів за їх діелектричними властивостями необхідно відмітити наявності його прямої залежності з міцністю зв'язку адсорбованої води з останньою. Мінімальні значення умовного тангенса кута діелектричних втрат (0,088) відмічені для каоліну КССК, який має температуру початку дегідратації на рівні 450°C.

Максимальні значення $tg\delta$ у турбівського каоліну, серед досліджуваних (0,217), можливо пояснити значно нижчою температурою початку видалення адсорбованої води (410°C) з його складу. Це добре узгоджується з відомим фактом відносно прямої залежності умовних діелектричних втрат від кількості адсорбованої води [5].

Відносно високі значення умовного тангенса кута діелектричних втрат у просянського каоліну КС-1 (0,193) можуть бути зумовлені високою активністю його поверхні до взаємодії (змочування) як з полярними так і неполярними рідинами. Для всіх інших каолінів значення тангенса кута знаходяться на рівні 0,114-0,116, що відповідає певному співвідношенню між ступенем змочуваності їх поверхні та міцністю зв'язку і кількістю адсорбованої води в їх структурі.

Висновки

- встановлено наявність кореляції між хімічним складом каолінів та інтенсивністю характеристичних смуг поглинання їх основних структуроутворюючих зв'язків в ІЧ - спектрах останніх;

- здійснена кількісна оцінка енергії зв'язку гідроксильних груп та адсорбованої води з поверхнею каолінів, за ступенем зміщення їх характеристичних смуг в ІЧ - спектрах у порівнянні з глуховецьким КС-1. Показано, що для всіх каолінів за виключенням деяких різновидів ОН-груп (турбівський, КССК, Е 2013) та форм адсорбованої води (КССК і Е2013), вона менша ніж у базового варіанта;

- з використанням методів кількісної ІЧ - спектроскопії встановлено відносний вміст (у порівнянні з глуховецьким КС-1) різних видів ОН-груп та адсорбованої води;

- виконана оцінка енергетичного стану поверхні каолінів з використанням даних по їх змочуваності при натіканні водою і бензолом і встановлена її залежність від вмісту ОН- груп різного структурного походження, адсорбованої води та кристалічної будови і хімічного складу матеріалів, а також геометричних параметрів їх часток;

- визначено ефективну питому поверхню каолінів при змочуванні водою та бензолом. Показано вплив природи рідини, що змочує, та складу каолінів на кількісні показники останньої;

- проведена оцінка енергетичного стану поверхні досліджуваних каолінів за діелектричним показником системи каолін-повітря (умовний тангенс кута діелектричних втрат) і показано, що останній визначається кількістю адсорбованої води і міцністю її зв'язку з поверхнею каолінів та здатністю згаданої до змочування;

- встановлені закономірності стосовно кореляційних впливів хімічного складу, кристалохімічної будо-

ви, вмісту та міцності основних структурних зв'язків, різних форм гідроксильних груп і адсорбованої води в структурі каолінів на фізико-хімічні властивості їх поверхні можуть бути реалізовані при цілеспрямованому керуванні процесом структуроутворення у водних дисперсіях каолінів та сировинних шлікерів на їх основі.

Література

1. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов. – М.: Изд. МГУ, 1967. – 187 с.
2. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. – Л.: Наука, 1968. – 348 с.
3. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. – Киев: Наукова думка, 1988. – 246 с.
4. Пашенко А.А., Крупа А.А., Свидерский В.А. К вопросу определения гидро-фобности пористых дисперсных материалов // Докл. АН УССР. – Сер. Б. – 1974. - №10. – С. 913-916.
5. Гидрофобный вспученный перлит / А.А. Пашенко, М.Г. Воронков, А.А. Крупа, В.А. Свидерский. – Киев: Наукова думка, 1977. – 204
6. Сальник В.Г., Свидерський В.А., Черняк Л.П. Сировинна база виробництва санітарно-будівельної кераміки // Наукові вісті Національного технічного університету України “Київський політехнічний інститут”. – К.: НТУУ “КПІ”. – 2006. - № 3(47) – С.135-138.
7. Сальник В.Г. Особливості застосування каолінів Глуховецького родовища в технології санітарної кераміки // Наукові вісті Національного технічного університету України “Київський політехнічний інститут”. – К.: НТУУ “КПІ”. – 2007. - № 5(47) – С.124 - 128.
8. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. – Киев: Наукова думка, 1975. – 352 с.