

Сикорский А. А.,
Миронюк А. В.,
Свидерский В. А.

РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ КАОЛИНА В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

В работе рассмотрены особенности реологического поведения водных суспензий отечественных каолинов разных месторождений, в присутствии поверхностно-активных веществ анионного и неионогенного типов. Опеределено, что прочность коагуляционной структуры при введении поверхностно-активных веществ уменьшается, причем более существенно для каолина с более развитой поверхностью.

Ключевые слова: каолин, суспензия, тиксотропия, вязкость, ПАВ, псевдопластичность, дилатантность, адсорбция.

1. Вступление

Каолинит-содержащие материалы являются перспективными функциональными наполнителями для лакокрасочной промышленности, а также широко используются в других отраслях: керамической и целлюлозно-бумажной. В основном, каолиновые материалы перерабатываются в виде водных суспензий, что вызывает необходимость регулирования реологических свойств последних. На данный момент в литературе имеется достаточное, для формулирования общих закономерностей течения, количество данных о реологическом поведении каолиновых материалов различных месторождений [1], [2], [3]. Предлагаемые методы изменения шведовских и бингамовских пределов сдвига и вязкостей сводятся к изменению ионной силы дисперсионной среды каолиновых суспензий путем введения в систему электролитов [4]. В то же время, при производстве лакокрасочных композиций такой вариант регулирования реологических свойств неприемлем ввиду возможности снижения стабильности полимерных эмульсий. Одним из путей решения этой проблемы является использование в системе поверхностно-активных веществ, способных изменять коагуляционную структуру суспензии каолина путем адсорбции на поверхности его частиц и изменения характера межчастичного контакта.

Целью работы является установление влияния поверхностно-активных веществ различной природы на реологическое поведение водных суспензий каолина.

2. Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования выбраны каолины марок КС-1 глуховецкого и просьянского месторождений. Эти материалы значительно отличаются по минеральному и химическому составу (табл. 1), а следовательно, и по активности поверхности [5]. Данный факт позволяет проследить взаимосвязь между общей активностью материала и эффективностью изменения реологических свойств его водных суспензий в присутствии ПАВов.

В качестве поверхностно-активных модификаторов используются полиакрилат аммония (анионный) и сополимер акрил-силоксанового типа (неионогенный). Эти модификаторы были выбраны исходя из их сравнитель-

ной доступности и утвердившейся практики использования в лакокрасочной промышленности [6] в отличие, например от четвертичных аммониевых оснований [7].

Таблица 1

Химический состав каолинов

Компоненты	Каолин	
	Просьянский	Глуховецкий
SiO ₂	45,81	46,39
TiO ₂	0,72	1,14
Al ₂ O ₃	39,24	34,83
Fe ₂ O ₃	0,13	0,97
FeO	—	0,07
MgO	0,31	1,47
CaO	0,52	0,29
Na ₂ O	—	0,10
K ₂ O	—	0,15
H ₂ O	0,13	0,19
П.П.П.	13,50	13,31
Сумма	100,36	98,72

Для исследования свойств наполнителей и их водных систем были использованы электронная микроскопия (микроскоп РЭМ SELMI 106), реометрия (вискозиметр Rheotest 2), сорбционные измерения (метод БЭТ, адсорбент — аргон), метод Дерягина для определения геометрической удельной поверхности (прибор Т-3).

Суспензии для исследования приготавливались с использованием лабораторной мешалки (120 об/мин, мощность 0,5 кВт) и отстаивались в герметично закрытой емкости на протяжении 24 часов. После этого в суспензии вводилось необходимое количество исследуемого ПАВа и осуществлялось повторное перемешивание. Таким образом, была достигнута сначала полная гидратация (набухание) каолиновых материалов, а затем модификация поверхности их частичек.

3. Результаты и обсуждение

Установлено что каолин просянского месторождения обладает более развитой удельной поверхностью, а следовательно и более высоким содержанием частиц мелкой фракции чем каолин глуховецкого (табл. 2). Это обуславливает отличие в физико-химических и поверхностных свойствах материалов. Поверхность просянского каолина более активна по отношению к газообразной воде, а также и жидкому диоктилфталату.

Таблица 2

Характеристики каолинов

Характеристика	Каолин	
	Просянский	Глуховецкий
Удельная поверхность (БЭТ), м ² /г	15,1	11,6
Удельная геометрическая поверхность (Т-3), м ² /г	1,60	1,59
Влагопоглощение, мг/г	134	124
Маслоемкость г/100г	43,8	41
Угол смачивания водой, град.	43	47
Истинная плотность г/см ³	2,35	2,42

Учитывая тот факт, что геометрическая удельная поверхность материалов одинакова, а истинная — у просянского выше в 1,4 раза, а также разницу плотностей можно сделать заключение о более высокой агрегированности просянского каолина по отношению к глуховецкому. Это хорошо видно на фотографиях (рис. 1). Оба материала достаточно сильно агрегированны, однако средний размер крупных агрегатов Просянского каолина лежит в пределах 3–4 мкм, а Глуховецкого — 6–8 мкм. У последнего материала содержание частиц, не включенных в крупные агрегаты выше, чем у первого.

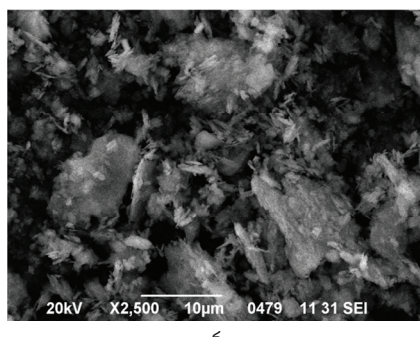
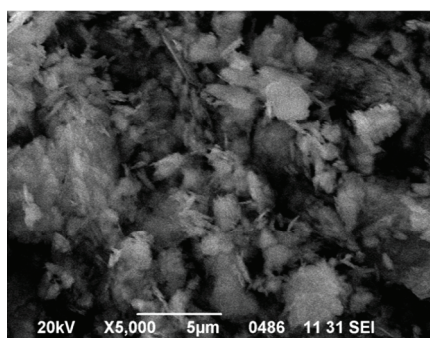


Рис. 1. Структура частиц каолинов: а — просянского; б — глуховецкого

Реологические кривые водных суспензий (концентрация 50 масс. %) этих материалов указывают на формирование более прочной коагуляционной структуры у просянского каолина (рис. 2), что выражается как в высоких, по сравнению с глуховецким, значениях пределов текучести, так и в степени тиксотропности структуры.

Значения статических пределов текучести составляют 1,8 и 5,6 Па для суспензий глуховецкого и просянского каолинов, динамических — 19,3 и 26,6 Па соответственно. Шведовская вязкость — 2,62 и 2,60 Па·с соответственно, бингамовская — 23,4 и 48,7 мПа·с для суспензий глуховецкого и просянского каолинов.

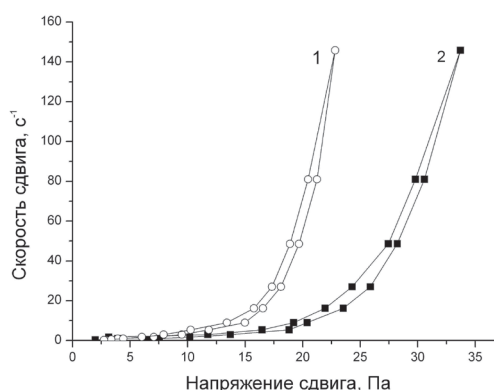


Рис. 2. Реологические кривые водных суспензий каолинов: 1 — глуховецкого; 2 — просянского

Влияние поверхностно активных веществ на коагуляционную структуру каолиновых водных суспензий определяется их способностью к замещению противоионов в двойном электрическом слое на поверхности частиц [8]. Известно, что базальные плоскости каолинита имеют отрицательный заряд, а грани характеризуются как наличием положительно заряженных центров, так и отрицательных. За счет наличия положительно заряженных центров возможен контакт типа плоскость-грань [9], [10]. Степень этих контактов определяет прочность коагуляционной структуры. Таким образом, уменьшая количество положительно заряженных активных центров возможно уменьшить силу контакта, то есть и прочность структуры в целом.

Установлено, что при использовании полиакрилата аммония прочность структуры сильно уменьшается. Это происходит при строго определенной концентрации, при превышении или уменьшении которой прочность структуры снова возрастает (рис. 3).

Для глуховецкого каолина эта концентрация составляет 1,5 масс. %, а для просянского — 0,5 масс. % в выбранном диапазоне варьирования. Следует заметить, что при скоростях сдвига более 40 с⁻¹ у глуховецкого каолина наблюдается переход их псевдопластического в дилатантный режим течения на всех концентрациях ПАВ, в то время как у просянского этот переход заметен только на концентрации 0,5 масс. %.

В случае использования неионогенного ПАВ происходит монотонное уменьшение стабильности структуры. Степень уменьшения стабильности при этом существенно ниже, чем в случае анионоактивного материала (рис. 4).

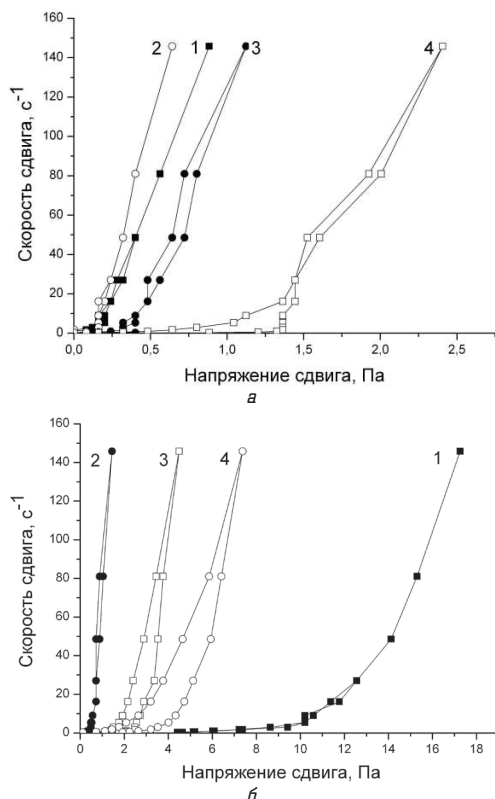


Рис. 3. Реологические кривые водных суспензий каолина в присутствии полиакрилата аммония в концентрациях: *а* — глуховецкого каолина; *б* — просянского
1 — 0,5 масс. %; 2 — 1,5 масс. %; 3 — 3 масс. %; 4 — 5 масс. %

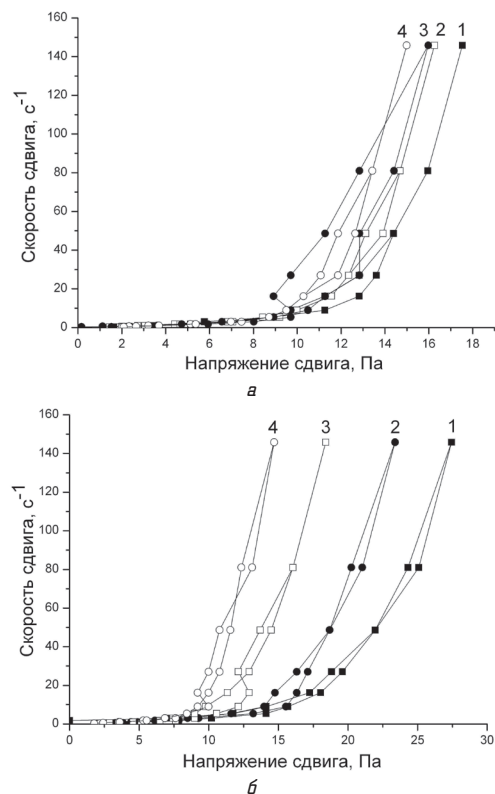


Рис. 4. Реологические кривые водных суспензий каолина в присутствии неионогенного полимера акрил-силоксанового типа: *а* — глуховецкого каолина; *б* — просянского
1 — 0,5 масс. %; 2 — 1,5 масс. %; 3 — 3 масс. %; 4 — 5 масс. %

4. Выводы и рекомендации

Таким образом, установлено, что в присутствии ПАВ различных типов прочность коагуляционной структуры каолинов снижается. При увеличении развитости поверхности материалов, их чувствительность к введению поверхностно-активных веществ увеличивается. Наиболее существенное влияние на коагуляционную структуру каолинита оказывают анионоактивные (ионогенные) поверхностно-активные вещества.

Результаты работы могут быть использованы в технологии изготовления лакокрасочных материалов, целлюлозной и керамической промышленности. В дальнейшем планируется исследовать эффект стабилизации модифицированных суспензий каолина для достижения максимального содержания твердой фазы в дисперсии при сохранении ее седиментационной устойчивости при транспортировке и переработке.

Литература

1. Konta, J. Clay and Man: Clay Raw Materials in the Service of Man [Text] / J. Konta. — Applied Clay Science. — 1995. — Vol. 10. — pp. 275–335.
2. Lawrence, W. G. Ceramic Science for the Potter [Text] / W. G. Lawrence. — 1st Edn., Canada: Chilton Book Company. — 1972.
3. Ryan, W. Properties of Ceramic Raw Materials [Text] / W. Ryan. — 2nd Edn., England: Pergamon Press. — 1978.
4. He, M. Slurry Rheology in WET Ultrafine Grinding of Industrial Minerals [Text] / M. He, Y. Wang, and E. Forsberg // Review, Powder Technology. — 2004. — Vol. 147. — pp. 94–112.
5. Franco, F. The Effect of Ultrasound on the Particle Size and Structural Disorder of a Well-Ordered Kaolinite [Text] / F. Franco, L. A. Perez-Maqueda, and J. L. Perez-Rodriguez // Journal of Colloid and Interface Science. — 2004. — Vol. 274. — pp. 107–117.
6. Tombácz, E. Colloidal Behavior of Aqueous Montmorillonite Suspension: the Specific Role of pH in the Presence of Indifferent Electrolytes [Text] / E. Tombácz, and M. Szekeres // Applied Clay Science. — 2004. — Vol. 27. — pp. 75–94.
7. Yuan, J. The Importance of Crystal Morphology on the Viscosity of Concentrated Suspensions of Kaolinite [Text] / J. Yuan, and H. H. Hurray // Applied Clay Science. — 1997. — Vol. 12. — pp. 209–219.
8. Diz, H. M. M. The Mechanism of Deflocculation of Kaolinite by Polyanions [Text] / H. M. M. Diz and B. Rand // British Ceramic Transaction Journal. — 1990. — Vol. 89. — pp. 77–82.
9. Ryan, W. White wares: Production, Testing and Quality Control [Text] / W. Ryan and C. Radford // 2nd. Edn., England. — The Institute of Materials. — 1997.
10. Williams, D. J. A. Colloid Stability and Rheology of Kaolinite Suspensions [Text] / D. J. A. Williams and K. P. Williams // British Ceramic Transaction Journal. — 1982. — Vol. 81. — pp. 78–83.

РЕОЛОГІЧНА ПОВЕДІНКА ВОДНИХ СУСПЕНЗІЙ КАОЛІНУ В ПРИСУТНОСТІ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

В роботі розглянуті особливості реологічної поведінки водних суспензій вітчизняних каолінів різних родовищ, в присутності поверхнево-активних речовин аніонного та неионогенного типів. Визначено, що міцність коагуляційної структури при введенні поверхнево-активних речовин зменшується, причому більш суттєво для каоліну з більш розвинутою поверхнею.

Ключові слова: каолін, суспензія, тиксотропія, в'язкість, ПАР, псевдопластичність, дилатантність, адсорбція.

Сикорський Олександр Олександрович, аспірант, кафедра хімічної технології композиційних матеріалів, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», **e-mail:** alexey.sikorskiy@ukr.net.

Мироноук Олександр Володимирович, кандидат технічних наук, асистент, кафедра хімічної технології композиційних матеріалів, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», **e-mail:** airshape@ukr.net.

Свидерський Валентин Анатольевич, доктор технічних наук, професор, кафедра хімічної технології композиційних матеріалів, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», **e-mail:** xtkm-users@kpi.ua.

Сікорський Олександр Олександрович, аспірант, кафедра хімічної технології композиційних матеріалів, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут».

Мироноук Олександр Володимирович, кандидат технічних наук, асистент, кафедра хімічної технології композиційних матеріалів, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут».

Свидерський Валентин Анатольевич, доктор технічних наук, професор, кафедра хімічної технології композиційних матеріалів, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут».

Sikorsky Oleksiy, National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute», **e-mail:** alexey.sikorskiy@ukr.net.

Myronyuk Oleksiy, National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute», **e-mail:** airshape@ukr.net.

Sviderski Valentin, National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute», **e-mail:** xtkm-users@kpi.ua