

17. Dovveidar H., Saddeek Yasser B. FTIR and ultrasonic investigation on modified bismuth borate glasses // J. Non-Cryst. Solids. – 2009. – Vol. 355, № 6. – P. 348–354.
18. Оганесян М. Р., Оганесян Р. М., Князян Н. Б. Взаимосвязь между стеклообразованием, температурой ликвидуса и скоростью охлаждения барийвисмутборатных расплавов // Химическая технология. – 2009. – № 8. – С. 466–469.
19. XRD and FTIR structural investigation of erbium-doped bismuth-lead-silver glasses and glass ceramics / Bosca Maria, Pop Lidia, Borodi Gheorghe [et al.] // J. Alloys Compd. – 2009. – Vol. 479, № 1–2. – P. 579–582.
20. Заявка 10200750172 Германия. Optisches Glas / Nagaoka Atsushi. – Оpubл. 30.04.08.
21. Effect of doping trivalent ions in bismuth borate glasses / Bajaj Ami, Khanna Atul, Kulkarni Narendra K. [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 2009. – Vol. 92, № 5. – P. 1036–1043.
22. Бобкова Н. М. Висмутборатные системы как основа для получения бесвинцовых легкоплавких стекол // Физика и химия стекла. – 2012. – Т. 38, № 1. – С. 186–190.

СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ КАОЛИНОВ

Т. А. Караваяев (karavayev@meta.ua), Киевский национальный торгово-экономический университет, Украина;

В. А. Свицерский, Национальный технический университет Украины «КПИ», г. Киев, Украина

Ключевые слова: алюмосиликатный наполнитель, каолин, удельная поверхность, белизна, физико-химические свойства

Key words: silica-alumina filler, kaolin, specific surface, whiteness, physicochemical properties

В лакокрасочной промышленности алюмосиликатные наполнители используют для выполнения специфических функций в разных композициях и покрытиях, в том числе в водно-дисперсионных красках. Физико-химические свойства поверхности наполнителей являются важными параметрами при их применении в составе водно-полимерных систем.

К числу основных представителей алюмосиликатов относится каолин, который состоит преимущественно из каолинита или подобных глинистых минералов аналогичного состава. В естественном или обогащенном состоянии каолин имеет белый или почти белый цвет и пригоден для использования в производстве керамики, бумаги, резины, лакокрасочных материалов и т. д. На Украине распространены преимущественно первичные каолины, основные запасы которых связаны с каолиновой провинцией Украинского щита, где разведано более 1000 месторождений и проявлений разного масштаба. В стране сосредоточено около 10% мировых запасов каолина. По запасам этого сырья Украина уступает только США, Великобритании и Китаю [1].

Каолины широко применяют в промышленности при изготовлении разнообразной продукции. В производстве лакокрасочных материалов их используют в качестве пластинчатого наполнителя. Ввиду значительных запасов и объемов добычи каолинов на Украине уже проводились их исследования [2, 3], однако они были направлены на применение каолинов как силикатных наполнителей в кремнийорганических, алкидных и других лакокрасочных композициях на органических растворителях.

Нами проводятся комплексные исследования свойств этих материалов с точки зрения их использования в составе водно-полимерных систем, структурообразование покрытий из которых имеет свою специфику, отличную от специфики структурообразования композиций на органических растворителях. Исследованы дисперсность, структура и физико-химические свойства каолинов украинских месторождений [4, 5].

Цель данной статьи – освещение результатов изучения свойств поверхности каолинов как алюмосиликатных наполнителей водно-дисперсионных красок. Объектами исследования были каолины крупнейших промышленных месторождений Украины: Глуховецкого месторождения, каолин марок КС-1 и КССК (фирма-производитель ЗАО «Глуховецкий каолиновый комбинат», г. Глуховцы Винницкой обл.), Просьяновского месторождения, каолин марок КС-1, КНФ-86, П-2 (ООО «Проско Ресурсы», г. Просьяная Днепропетровской обл.), Турбовского месторождения, каолин-сырец (г. Турбов Винницкой обл.), Катериновского месторождения, ще-

лочной каолин марки Е-2013 (ООО «Укрроскаолин», с. Катериновка Донецкой обл.), Обозновского месторождения, вторичный каолин марки КО-1 (ПАО «Кировоградское рудоуправление», с. Катериновка Кировоградской обл.), Белобалковского месторождения, каолин марки КНВ-1 (ООО «Донбасснерудпром», г. Волноваха Донецкой обл.) и Велико-гадоминецкого месторождения (Винницкая обл.). Каолины Просяновского месторождения марок КС-1, КНФ-86, П-2 и Глуховецкого месторождения марки КС-1 – обогащенные, остальные – необогащенные.

Удельную геометрическую поверхность (ПСХ) каолинов определяли по методике, представленной в работе [6], краевой угол смачивания водой – по методике, приведенной в работе [7]. Смачивание при натекании по полярной (V_n) и неполярной (V'_n) жидкостям измеряли на приборе конструкции Б. В. Дерягина [7]. Удельную эффективную поверхность определяли на этом же приборе, используя при расчетах известное уравнение [7]. Условный тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) для порошкообразных материалов устанавливали прямым методом после предварительной выдержки каолинов в среде влажностью 45% с помощью цилиндрического конденсатора из листового никеля с медным экраном на мостах переменного тока Р-5004 и Р-5010 при частоте 1000 Гц [8, 9]. Маслосъемность наполнителей определяли по ГОСТ 21119.8 с помощью палочки. Белизну устанавливали на лейкометре Цейса. Значение белизны (в %) снимали непосредственно из барабана лейкометра с применением зеленого светофильтра. Удельную поверхность по БЭТ определяли динамическим методом тепловой десорбции с помощью хроматографа ЛХМ-72. Рабочая смесь – гелий-аргон при концентрации аргона 5%. Измерения проводили относительно эталона (силохром) с удельной поверхностью 80 м²/г.

Установлено, что наибольшая удельная геометрическая поверхность (1,93 м²/г) и, соответственно, наименьший размер частиц (1,32 мкм) характерны для обозновского каолина (табл. 1). Несколько меньше удельная геометрическая поверхность турбовского (1,67 м²/г), просяновского КС-1 (1,60 м²/г) и глуховецкого КС-1 (1,59 м²/г) каолинов. Средний размер частиц этих каолинов составляет соответственно 1,71, 1,60 и 1,56 мкм. Самую низкую удельную геометрическую поверхность и наибольший средний размер частиц имеет просяновский каолин КНФ-86 (соответственно 0,61 м²/г и 4,18 мкм). На значение удельной геометрической поверхности влияют степень агрегации и форма частиц наполнителя, в связи с чем этот показатель может дать неполное представление о развитости и, следовательно, адсорбционной способности наполнителя в составе водно-полимерных систем.

Т а б л и ц а 1

Удельная поверхность и средний размер частиц каолинов

Каолин	Удельная геометрическая поверхность (ПСХ), м ² /г	Средний размер (диаметр) частиц, мкм	Удельная поверхность (БЭТ), м ² /г	Коэффициент развитости поверхности К ($S_{\text{БЭТ}}/S_{\text{ПСХ}}$)
Глуховецкий КС-1	1,59	1,56	11,66	7,33
Глуховецкий КССК	0,89	2,91	9,37	10,52
Просяновский КС-1	1,60	1,60	15,08	9,43
Просяновский КНФ-86	0,61	4,18	7,21	11,82
Просяновский П-2	1,35	1,92	11,56	8,56
Белобалковский КНВ-1	1,44	1,73	12,19	8,47
Катериновский Е-2013	0,76	2,95	8,66	11,39
Турбовский каолин-сырец	1,67	1,71	8,54	5,11
Велико-гадоминецкий	1,07	1,86	13,17	12,31
Обозновский КО-1	1,93	1,32	18,30	9,48

Удельная поверхность по БЭТ является характеристикой истинной поверхности, которая предопределяет потенциальную адсорбционную способность наполнителей по отношению к полимерам в составе водно-дисперсионных красок. Наибольшее значение этого показателя отмечено у обозновского каолина – 18,30 м²/г, а наименьшее – у просяновского каолина КНФ-86 (7,21 м²/г). Высокими значениями полной поверхности характеризуются также просяновский КС-1 (15,08 м²/г), велико-гадоминецкий (13,17 м²/г), белобалковский (12,19 м²/г) и глуховецкий КС-1 (11,66 м²/г) каолины (см. табл. 1).

Мерой эффективной поверхности наполнителей может быть коэффициент развитости поверхности K , представляющий собой отношение удельной поверхности по БЭТ к удельной геометрической поверхности (ПСХ) и дающий представление о степени агрегации частиц, развитости или дефектности поверхности наполнителя. Этот показатель влияет на адсорбцию полимера из водной дисперсии и предопределяет максимально возможную степень наполнения покрытия. Коэффициент K наиболее высок у велико-гадоминецкого (12,31), просьяновского КНФ-86 (11,82) и катериновского (11,39) каолинов. Эти каолины отличаются наиболее развитой поверхностью с наибольшей потенциальной способностью к взаимодействию с полимерами в водных дисперсиях.

Известно, что удельная поверхность каолинов больше, чем карбонатных наполнителей. Нами установлено, что удельная геометрическая поверхность (ПСХ) каолинов превышает аналогичный показатель карбонатных наполнителей из мела украинских месторождений в среднем в 2,6 раза, а удельная поверхность по БЭТ – более чем в 5 раз [10]. Это необходимо учитывать при составлении рецептур водно-дисперсионных красок с целью достижения оптимальной удельной поверхности наполнителя в системе, обеспечения наиболее плотной упаковки частиц в покрытии, регулирования расхода пленкообразователя.

Гидрофильно-лиофобный баланс поверхности каолинов определяется их способностью к взаимодействию с водой. Это свойство характеризуется краевым углом смачивания поверхности водой при натекании. Анализ результатов исследований (табл. 2) показал, что наиболее гидрофильной является поверхность велико-гадоминецкого каолина, угол смачивания которого самый низкий (40 град), а влагопоглощение самое высокое (5,5 мас. %). Наименьшая гидрофильность характерна для катериновского каолина, поскольку угол смачивания его поверхности водой наибольший среди исследуемых (78 град). Это подтверждается относительно низкой адсорбцией влаги (4,2 мас. %). Угол смачивания водой поверхности других каолинов находится в пределах от 42 до 68 град, а влагопоглощение – от 3,8 до 5,5 мас. %.

Т а б л и ц а 2

Гидрофильно-лиофобный баланс и адсорбционная способность каолинов

Каолин	Краевой угол смачивания водой, град	Условный тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$	Адсорбция паров воды, мас. %
Глуховецкий КС-1	47	0,114	4,2
Глуховецкий КССК	68	0,088	3,9
Просьяновский КС-1	43	0,193	4,7
Просьяновский КНФ-86	50	0,108	3,8
Просьяновский П-2	46	0,201	5,2
Белобалковский КНВ-1	59	0,119	4,3
Катериновский Е-2013	78	0,116	4,2
Турбовский каолин-сырец	42	0,217	5,3
Велико-гадоминецкий	40	0,127	5,5
Обозновский КО-1	63	0,114	4,3

При оценке эффективного состояния поверхности каолинов по их диэлектрическим свойствам следует учитывать его прямую зависимость от прочности связи адсорбируемой воды с поверхностью каолинов. Значение условного тангенса угла диэлектрических потерь материала является мерой энергетического состояния поверхности, обусловленного наличием на ней связанных OH^- групп. Чем выше значение этого показателя, тем более высокой гидрофильностью и более низкой гидрофобностью отличаются каолины. Минимальное значение $\operatorname{tg} \delta$ (0,088) отмечено для глуховецкого каолина КССК, а максимальное – для турбовского каолина (0,217) (см. табл. 2).

Значительная роль каолинов как наполнителей при формировании качества водно-дисперсионных красок предопределяет важность количественной оценки энергетического состояния поверхности каолинов, которое влияет на их смачивание водными дисперсиями полимеров и совместимость с другими компонентами.

Установлено, что исследованные каолины различаются по энергетическим характеристикам поверхности (табл. 3). Кристаллохимическое строение и состав каолинов обуслови-

вают относительно невысокие количественные показатели смачивания водой. Для обогащенных каолинов значения V_n находятся в пределах от 0,024 (глуховецкий КС-1) до 0,058 (просяновский КС-1). Практически такой же диапазон значений V_n характерен и для других каолинов. Неполярными жидкостями (ксилол) каолины смачиваются значительно лучше, чем водой. Значения V'_n увеличиваются в 4–8 раз для каолинов марок КО и КС и в 2,4–6,4 раза – для небогатых каолинов (см. табл. 3). Эффект максимального смачивания исследуемыми жидкостями реализуется для просяновского каолина КС-1, а минимального – для катериновского каолина Е-2013. Наименьшая дифференциация в смачивании водой и ксилолом отмечена для глуховецкого каолина КССК, а наибольшая – для глуховецкого каолина КС-1.

Т а б л и ц а 3

Свойства поверхности дисперсных каолинов

Каолин	Смачивание при натекании / коэффициент фильтрации, $K \cdot 10^6$ см·с·Па		Коэффициент лиофильности	Удельная эффективная поверхность, m^2/g	
	вода (V_n)	ксилол (V'_n)		вода	ксилол
Глуховецкий КС-1	0,024/0,95	0,194/1,03	0,123	36,0	17,0
Глуховецкий КССК	0,061/4,16	0,145/5,27	0,418	20,0	14,3
Просяновский КС-1	0,058/1,51	0,236/4,39	0,247	49,6	18,7
Просяновский КНФ-86	0,047/1,58	0,189/3,87	0,249	39,2	15,5
Просяновский П-2	0,053/1,72	0,199/4,01	0,266	43,4	20,8
Белобалковский КНВ-1	0,032/1,10	0,208/1,92	0,154	40,1	17,4
Катериновский Е-2013	0,022/0,19	0,141/1,69	0,153	18,0	14,6
Турбовский каолин-сырец	0,043/2,08	0,151/6,27	0,283	47,3	13,5
Велико-гадоминецкий	0,040/1,22	0,215/2,45	0,187	42,3	15,6
Обозновский КО-1	0,039/1,99	0,170/2,06	0,228	44,6	34,7

Объяснение полученных закономерностей возможно при использовании данных ИК-спектроскопии. По группе каолинов КС и КО наилучшее смачивание достигается у глин с наименьшей интенсивностью полос поглощения, характерных для OH^- групп и воды (просяновский КС-1). Незначительное смачивание катериновского каолина Е-2013 можно объяснить существенным отличием его минералогического состава от минералогического состава других материалов (содержание каолинита составляет всего 31,6 мас. % по сравнению с 53,5–68,1 мас. % у других глин при соотношении каолинит: β -кварц соответственно 0,7 и 1,5–4,6). Не исключено также влияние микроклина (~16,5 мас. %) [5].

Помимо химического и минералогического состава каолинов на процесс смачивания существенное влияние оказывают и макроструктурные параметры их частиц (форма, размеры и степень уплотнения). Оценить влияние этих факторов можно с учетом такого показателя, как коэффициент фильтрации дисперсных систем. В отличие от смачивания количественные показатели коэффициента фильтрации изменяются в более широком диапазоне. Для воды они находятся в пределах от $0,19 \cdot 10^{-6}$ до $4,16 \cdot 10^{-6}$, а для ксилола – от $1,03 \cdot 10^{-6}$ до $6,27 \cdot 10^{-6}$ см·с·Па. Показательно, что величина коэффициента фильтрации не всегда является определяющей для развития процессов смачивания поверхности каолинов. Это относится как к воде, так и к ксилолу. Типичным примером может быть просяновский каолин КС-1.

Удельная эффективная поверхность исследуемых каолинов позволяет однозначно оценить вклад как фактора смачивания каолинов, так и их макроструктуры и степени уплотнения. По воде ее значения составляют от 49,6 m^2/g (просяновский КС-1) до 18,0 m^2/g (катериновский Е-2013), а по ксилолу от 34,7 m^2/g (обозновский КО-1) до 13,5 m^2/g (турбовский каолин-сырец). При этом следует отметить значительное (примерно в 2 раза, за исключением турбовского каолина-сырца) превышение удельной эффективной поверхности по воде у каолинов КС-1 и КО-1 по сравнению с аналогичными показателями небогатых каолинов. По абсолютным показателям наиболее развитая удельная эффективная поверхность у обозновского и просяновского каолинов, а наименее развитая – у катериновского. Высокая удельная эффективная поверхность обозновского каолина КО-1 при смачивании ксилолом (в 2 раза выше, чем у ос-

талых каолинов) может быть обусловлена значительным содержанием основного материала естественного происхождения при отсутствии использования физико-химических методов обогащения.

Важным показателем, характеризующим свойства поверхности наполнителя, является маслосмачиваемость. Это комплексный параметр, поскольку масло, применяемое при определении маслосмачиваемости, расходуется как на заполнение промежутков между частицами, так и на смачивание поверхности. Таким образом, наибольшую маслосмачиваемость будет иметь наполнитель с наименее плотной упаковкой частиц, наибольшей активностью поверхности по отношению к льняному маслу и наибольшим значением удельной поверхности. Установлено (табл. 4), что самая низкая маслосмачиваемость (34 г/100 г) характерна для щелочного каолина Катериновского месторождения. Это подтверждается одним из самых низких значений удельной геометрической поверхности (ПСХ) (0,76 м²/г) и, соответственно, одним из наибольших значений среднего размера частиц этого наполнителя (2,95 мкм). Наиболее высокой маслосмачиваемостью (46 г/100 г) отличаются турбовский каолин-сырец и просяновский каолин КНФ-86. Для турбовского каолина это объясняется одним из наиболее высоких значений удельной геометрической поверхности (1,67 м²/г) и самой низкой агрегированностью этого каолина. Маслосмачиваемость других каолинов находится в пределах 38–44 г/100 г и в целом коррелирует с удельной геометрической поверхностью и дисперсностью материала.

Таблица 4

Маслосмачиваемость и белизна каолинов

Каолин	Маслосмачиваемость, г/100 г	Белизна, %
Глуховецкий КС-1	41	73,5
Глуховецкий КССК	38	80,5
Просьяновский КС-1	44	74,6
Просьяновский КНФ-86	46	86,3
Просьяновский П-2	41	73,8
Белобалковский КНВ-1	39	82,6
Катериновский Е-2013	34	79,5
Турбовский каолин-сырец	46	81,3
Велико-гадоминецкий	42	77,0
Обозновский КО-1	41	54,0

Белизна большинства украинских каолинов изменяется в диапазоне от 73,5 до 82,6%. Самую высокую белизну имеет просяновский каолин КНФ-86 – 86,3%. Высокими значениями белизны характеризуются небогащенные каолины белобалковский (82,6%), турбовский (81,3%) и глуховецкий КССК (80,5%). Белизна обогащенных каолинов составляет 73,5% (глуховецкий КС-1), 74,6% (просьяновский КС-1) и 73,8% (просьяновский П-2). Низкая белизна обозновского каолина КО-1 (54%) делает его непригодным для применения в составе водно-дисперсионных красок.

Таким образом, результаты комплексных физико-химических исследований каолинов крупнейших промышленных месторождений Украины с разным содержанием неглинистых составляющих и различным индексом упорядоченности кристаллической структуры позволили констатировать следующее:

установлена зависимость смачиваемости поверхности каолинов при натекании водой и ксилолом от геометрических параметров частиц каолинов; определена удельная эффективная поверхность каолинов при смачивании водой и ксилолом. Показано влияние природы жидкости, смачивающей поверхность, и состава каолинов на количественные показатели смачиваемости;

оценка энергетического состояния поверхности каолинов по диэлектрическим показателям системы каолин – воздух (условный тангенс угла диэлектрических потерь) показала, что последний определяется количеством адсорбируемой воды, прочностью ее связи с поверхностью каолинов и способностью поверхности к смачиванию; установленные закономерности могут быть реализованы при целенаправленном управлении процессом структурообразования в водных дисперсиях каолинов с водорастворимыми полимерами в составе водно-дисперсионных красок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каолины Украины: справочник / Ф. Д. Овчаренко, Н. Н. Круглицкий, Ю. А. Русько [и др.]. – Киев: Наукова думка, 1982. – 368 с.
2. Пашенко А. А., Сви́дерский В. А. Кремнийорганические покрытия для защиты от биокоррозии. – Киев: Техника, 1988. – 136 с.
3. Мережко Н. В. Свойства и структура наполненных кремнийорганических покрытий. – Киев: Киевский гос. торг.-экон. ун-т, 2000. – 257 с.
4. Караваев Т. А., Сви́дерский В. А. Дисперсность и структура каолинов украинских месторождений // *Керамика: наука и жизнь*. – 2012. – № 1–2. – С. 4–10.
5. Sviderskiy V., Karavayev T. Composition and Physical-Chemical Properties of Ukrainian Kaolins Surface // *Chemistry and Chemical Technology*. – 2013. – Vol. 7, № 2. – P. 197–203.
6. Хо́даков Г. С. Метод измерения удельной поверхности порошков по фильтрации газа // *Коллоидный журнал*. – 1995. – Т. 57, № 2. – С. 280–282.
7. Дерягин Б. В., Захаева Н. Н., Талаев М. В. Прибор для определения коэффициента фильтрации и капиллярной пропитки пористых и дисперсных тел. – М.: Изд-во АН СССР, 1955. – 11 с.
8. Гидрофобный вспученный перлит / А. А. Пашенко, М. Г. Воронков, В. А. Сви́дерский [и др.]. – Киев: Наукова думка, 1977. – 204 с.
9. Эме Ф. Диэлектрические измерения. – М.: Химия, 1974. – 413 с.
10. Свойства поверхности карбонатных наполнителей / Т. А. Караваев, В. А. Сви́дерский, И. В. Земляной // *Вестник Черкасского гос. технол. ун-та. Сер. Технические науки*. – 2012. – № 4. – С. 95–100.

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ИНТЕНСИФИКАТОРЫ ПОМОЛА ДЛЯ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА С МИНЕРАЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ

***С. В. Котов (kottoffser@gmail.com), С. П. Сивков,
РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва***

Ключевые слова: интенсификаторы помола, портландцемент с минеральными добавками
Key words: grinding aids, cement with added limestone

В настоящее время мировой выпуск портландцемента оценивается в 3400 млн. т [1]. Несмотря на столь значительный объем производства, технология получения портландцемента остается недостаточно энергоэффективной. Энергозатраты составляют примерно 110 кВт·ч на тонну портландцемента, причем около 30% расходуется на подготовку сырьевых материалов и приблизительно 40% – непосредственно на процесс получения портландцемента из цементного клинкера [2, 3].

Наиболее доступный способ снижения энергозатрат на измельчение портландцемента – использование интенсификаторов помола, повышающих размолоспособность и улучшающих общий процесс измельчения материала. В качестве интенсификаторов помола чаще всего применяют алканолламины (диэтаноламин, триэтаноламин, триизопропаноламин), гликоли (полиэтиленгликоль, полипропиленгликоль, диэтиленгликоль), а также поверхностно-активные вещества (ПАВ), обычно выполняющие роль пластификаторов растворных и бетонных смесей (технические лигносульфонаты, полинафталинсульфонаты, поликарбоксилаты, полиакрилаты и др.). Количество вводимых интенсификаторов помола, как правило, не превышает 0,02–0,08% от массы цемента.

Действие интенсификаторов помола объясняется двумя механизмами. Первый механизм базируется на адсорбционном действии интенсификаторов помола, направленном на уменьшение прочности твердых тел вследствие снижения энергии, необходимой для образования новой поверхности частиц материала; данный эффект называют эффектом П. А. Ребиндера. Второй механизм связан с нейтрализацией некомпенсированных электрических зарядов, образующихся при разрыве химических связей в структуре материала при его измельчении. К добавкам, снижающим прочность твердых тел, относят различные ПАВ, а к добав-