

УДК 541.142

Ш.Е.Жайлаубаева, С.Х.Исбулатов, Д.М.-К.Артыкова, К.Б.Мусабеков

*Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы*  
(E-mail: dana\_artykova@kaznu.kz)

### **Разработка принципов управления деформационными свойствами керамических масс с помощью поверхностно-активных веществ**

В статье изучено влияние поверхностно-активных веществ (ПАВ) на структурообразование в глинистых суспензиях Коскудыкского месторождения. Установлено, что ПАВ, модифицируя поверхность глинистых частиц, изменяют структурно-механические свойства и типы глинистых паст. Экспериментальные данные дают возможность управлять эластично-пластичными свойствами глинистых паст Коскудыкского месторождения.

*Ключевые слова:* керамическая масса, структурно-механические свойства, структурно-механический тип, глинистая суспензия, глинистая паста, поверхностно-активные вещества.

#### *Введение*

В керамическом производстве для регулирования процессов структурообразования и реологических свойств глинистых паст используются разжижающие химические добавки, позволяющие целенаправленно изменять электроповерхностные и реологические свойства глинистых суспензий. В настоящее время существующий ассортимент пластифицирующих добавок не удовлетворяет потребности индустрии. Анализ литературных данных [1–6] свидетельствует о том, что в сложных многокомпонентных минеральных суспензиях каолинов, глин, в керамических шликерах разжижители на основе индивидуальных компонентов недостаточно эффективны. Для таких суспензий более эффективны поверхностно-активные вещества (ПАВ), обладающие модифицирующим действием на поверхности раздела «твердое тело – раствор». Однако проблема взаимодействия таких добавок с глинистыми частицами является малоизученной. В связи с этим разработка новых принципов управления деформационными свойствами глинистых суспензий с помощью ПАВ является актуальной задачей. Полученные результаты могут служить научной основой для совершенствования процесса формовки керамических масс. Простота и доступность методов исследования, несложная конструкция используемых приборов предопределяют возможность выполнения исследований по подбору оптимального состава паст в заводских условиях.

#### *Экспериментальная часть*

В качестве объекта исследования использована тонкодисперсная и легкодиспергируемая каолиновая глина (КГ) Коскудыкского месторождения (Алматинская область, Казахстан). Минерал имеет терракотовый цвет, который после обжига становится более интенсивным. В качестве модифицирующих добавок использованы поверхностно-активные вещества: в качестве катионного — бромид цетилпиридиния (ЦПБ) производства фирмы Мерк КГаА 64271 (Дармштадт, Германия); анионного — додецилсульфат натрия (ДДСNa) производства фирмы ENASPOL (Чехия); неионный — оксиэтилированный алкилфенол (ОП-10) производства фирмы БАСФ (Германия).

Для определения пластично-эластичных свойств образцов глин применены конический пластометр и прибор Вейлера-Ребиндера [7].

ИК-спектроскопическое исследование проводилось на ИК-спектрометре «Фурье ФСМ-1201». Спектры твердых образцов (в формате отражения) получены с использованием препаратов 200 мг КВг и 1 мг пробы на приставке диффузного отражения ИК-спектрометра «Фурье ФСМ-1201» в спектральном диапазоне 4000–500 см<sup>-1</sup>.

Электрофоретическую подвижность и заряд глинистых частиц измеряли на видоизмененном приборе Рабиновича и Фодиман методом подвижной границы [8]. Все исследования проводились при комнатной температуре.

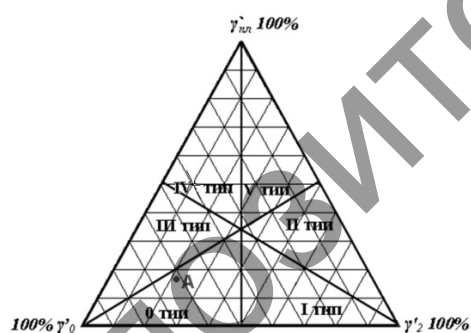
### Результаты и их обсуждение

Механические свойства коагуляционной структуры каолинита и тиксотропия объясняются тем, что частицы глины по участкам контакта всегда разделены остаточными тонкими прослойками водной среды, через которые действуют вандерваальсовы силы межмолекулярного притяжения, в большей или меньшей степени ослабленные расстоянием [3, 4]. Эти силы определяют прочность таких коагуляционных структур, сильно пониженную по сравнению с прочностью, достигаемой непосредственным сцеплением частиц по участкам контактов. Остаточные прослойки водной среды в контактах частиц глины, играющие роль смазочных слоев, определяют также и относительную подвижность отдельных элементов структуры, т.е. ее пластичность и ползучесть даже при самых малых напряжениях сдвига [5].

Структура кристаллической решетки — дисперсность, форма частиц, число и характер нарушения кристаллической решетки — определяет характер образования коагуляционных структур дисперсных систем. Вместе с тем особенности кристаллического строения формируют тип контактов между связывающимися частицами и распределение этих контактов в объеме системы.

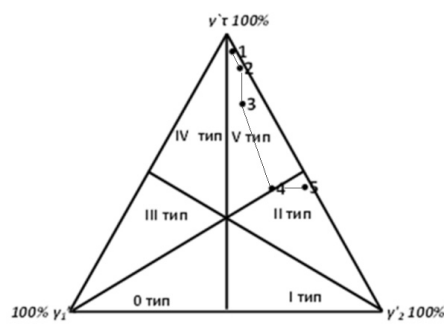
Контакты между углами и ребрами частиц при нагружении развивают быстрые эластические деформации. Контакты между плоскостями и гранями кристаллов, возникающие через более толстые гидратные оболочки, менее прочны, они определяют развитие медленных эластических деформаций. Разрывы первичных контактов и образование новых, вторичных, происходящие при нагружении системы выше условно-статического предела текучести, составляют пластическую деформацию.

Данные по исследованию пластично-эластичных свойств водно-глинистой пасты (65 %) показали, что она относится к нулевому типу (рис. 1, точка А).



0 — V области структурно-механических типов

Рисунок 1. Тройная диаграмма относительных деформаций водноглинистой пасты Коскудыкского каолинита



$C_{\text{ДДСNa}}, \%$ : 1 —  $10^{-1}$ ; 2 —  $10^{-2}$ ; 3 —  $10^{-3}$ ;  
4 —  $10^{-4}$ ; 5 —  $10^{-5}$ ;

0 — V области структурно-механических типов

Рисунок 2. Тройная диаграмма относительных деформаций системы КГ-ДДСNa

При увеличении концентрации ДДСNa в интервале  $10^{-4} \sim 10^{-1} \%$  возрастает доля пластической деформации (рис. 2) и уменьшаются доли быстрой и медленной эластической деформаций [8–10], однако изменение концентрации ПАВ не приводит к изменению структурно-механических типов систем КГ-ДДСNa ( $C_{\text{ДДСNa}} = 10^{-4} \sim 10^{-1} \%$ ). Только в случае, когда концентрация ДДСNa очень мала ( $C_{\text{ДДСNa}} = 10^{-5} \%$ ), система переходит ко второму структурно-механическому типу (рис. 2). Значительное развитие медленных эластических деформаций приводит к уменьшению расклинивающего давления [9], предотвращает в технологических процессах возможность разрушения коагуляционной структуры, способствуя образованию наиболее бездефектных керамических изделий. Это улучшает

качество керамических масс и упрощает процесс сушки и закалки изделий. Высокое содержание ПАВ приводит к излишней пластичности, что сказывается на склонности к свилеобразованию при производстве керамических изделий.

На рисунке 3 показано влияние ЦПБ на состояние тройной диаграммы развития быстрой эластической, медленной эластической и пластической деформаций в суспензии КГ. Из рисунка видно, что характер структурообразования суспензий КГ изменяется при введении катионного ПАВ. При концентрации  $C_{\text{ЦПБ}} = 10^{-1}\%$  система относится к пятому типу, что показывает преобладающее развитие пластической деформации. При концентрациях  $C_{\text{ЦПБ}} = 10^{-2}\%$  и  $C_{\text{ЦПБ}} = 10^{-3}\%$  система переходит к нулевому структурно-механическому типу. Такие керамические массы склонны к хрупкому разрушению при изготовлении керамических изделий в производстве. При концентрации  $C_{\text{ЦПБ}} = 10^{-4}\%$  система относится ко второму типу и в производстве образует керамические изделия без дефектов. При очень малых концентрациях ЦПБ ( $C_{\text{ЦПБ}} = 10^{-5}\%$ ) система снова переходит в пятый тип. Структурно-механический анализ суспензий КГ с добавкой ЦПБ в широком интервале концентраций позволяет заключить, что содержание ЦПБ с концентрацией  $C_{\text{ЦПБ}} = 10^{-4}\%$  является оптимальным для изготовления керамических масс [9, 10].

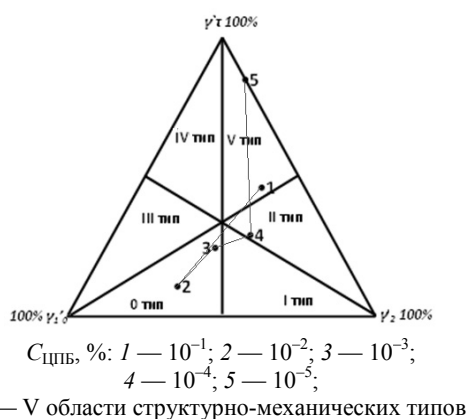


Рисунок 3. Тройная диаграмма относительных деформаций системы КГ–ЦПБ

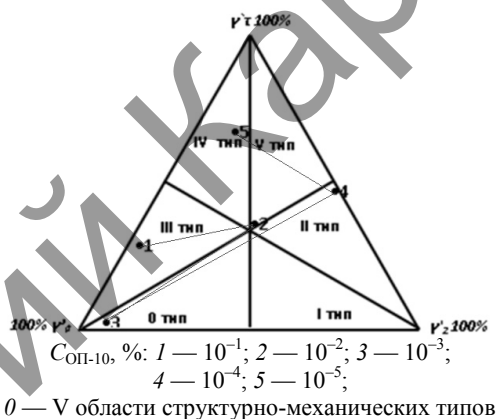


Рисунок 4. Тройная диаграмма относительных деформаций системы КГ–ОП-10

Из рисунка 4 видно, что при низкой концентрации неионогенного ПАВ в пределах от  $10^{-1}$  до  $10^{-5}\%$  суспензия КГ переходит из 3-го типа в 5-й тип, затем в 0-й тип и только при концентрации  $10^{-4}\%$  — в желаемый 2-й тип. Дальнейшее снижение концентрации ОП-10 переводит систему в 4-тип. Исходя из этого, оптимальной концентрацией ОП-10 для получения керамических масс с заданными механическими свойствами является  $10^{-4}\%$ . Полученные при этих концентрациях пасты каолиновой глины отвечают всем требованиям технологии получения керамических масс.

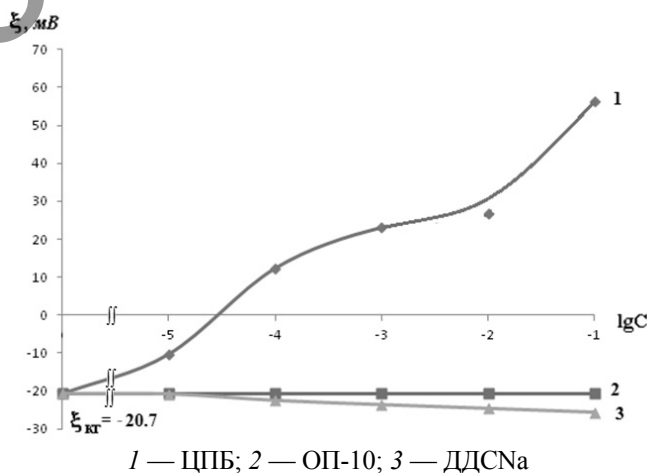


Рисунок 5. Зависимость электрокинетического потенциала частиц каолиновой глины Коскудыкского месторождения от концентрации ПАВ

Каолинистая глина имеет сложную химическую структуру, которая в основном состоит из отрицательно заряженных частиц с тетраэдрическими и октаэдрическими OH-группами, склонными к водородным связям [3]. Взаимодействие частиц каолинистой глины с молекулами ПАВ можно объяснить по изменению знака заряда глинистых частиц в зависимости от концентрации ПАВ (рис. 5).

Полученные данные рисунка 5 свидетельствуют о том, что увеличение концентрации ЦПБ приводит к увеличению заряда до нулевого значения и при концентрациях выше  $5 \cdot 10^{-4} \%$  поверхность глинистых частиц перезарядается (кривая 1). При увеличении концентрации ОП-10 заряд поверхности глинистых частиц не изменяется (кривая 2). Увеличение концентрации ДДСNa незначительно увеличивает отрицательный заряд глинистых частиц (кривая 3). На рисунке 6 приведена схема взаимодействия каолинистых частиц с молекулами ПАВ различной природы.

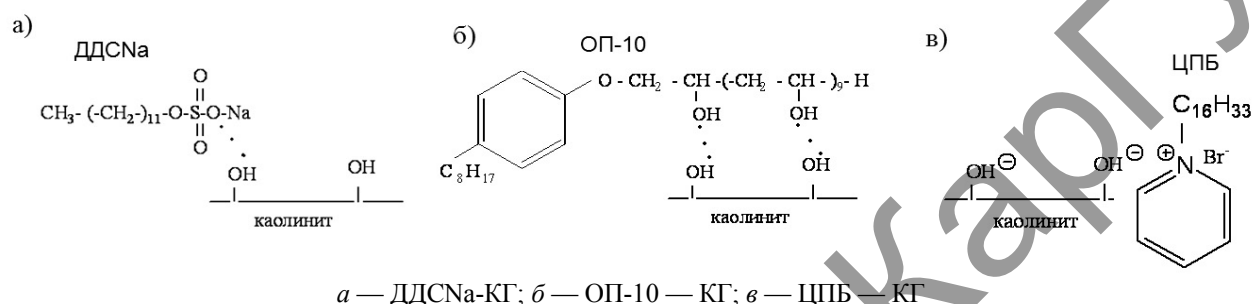


Рисунок 6. Возможные схемы взаимодействия каолинистых частиц с молекулами ПАВ

Мы предполагаем, что взаимодействие молекул ДДСNa и ОП-10 с частицами каолинита происходит за счет кооперативных водородных связей, а противоположно заряженные ЦПБ и КГ взаимодействуют за счет электростатических сил притяжения. Для подтверждения данного предположения проведено ИК-спектроскопическое исследование полученных образцов.

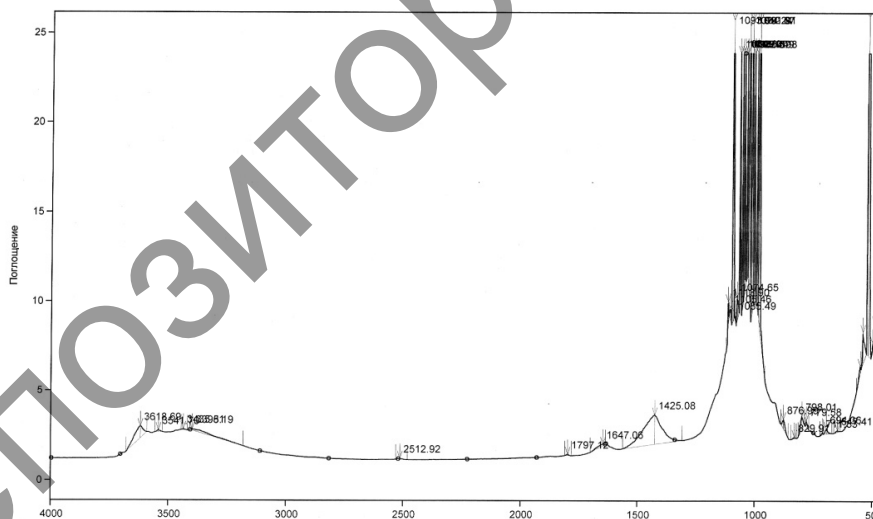


Рисунок 7. Инфракрасный спектр каолинистой глины Коскудыкского месторождения

На рисунке 7 представлен ИК-спектр каолинистой глины. В области  $551\text{--}459\text{ см}^{-1}$  наблюдаются довольно сильные мультиплеты, относящиеся к валентным и деформационным колебаниям тетраэдров кремнекислородного каркаса (O–Si–O и Si–O–Si), а также довольно сильная полоса мультиплета в области  $877\text{--}647\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к колебаниям (Si–O–Si) колец из  $\text{SiO}_4$  ( $\alpha$ -кварц). Характерные сильные колебания наблюдаются в области частот  $1113\text{--}1003\text{ см}^{-1}$ , которые соответствуют асимметричным валентным колебаниям связи Si–OH молекулы каолинита. Полоса поглощения при  $981$  и  $991\text{ см}^{-1}$  характеризуется колебаниями связи Al–OH, также колебания связей Si–O–Al соответствуют полосе поглощения  $518,9\text{ см}^{-1}$ . Важными составляющими слоистых силикатов являются кристаллизационная вода и гидроксильные группы. Так, валентные колебания межмолекулярных и внутримо-

лекулярных водородных связей наблюдаются в виде широкой полосы поглощения при 3398, 3541, 3435  $\text{см}^{-1}$ , а пик при 3618  $\text{см}^{-1}$  относится к деформационным колебаниям адсорбированных молекул воды в межслоевом пространстве слоистой структуры КГ.

Модифицирующее действие ПАВ на структурно-механические свойства концентрированных суспензий каолиновой глины Коскудыкского месторождения может быть связано с их адсорбцией на поверхности глинистых частиц. Об адсорбции молекул додецилсульфата натрия на поверхности каолиновых частиц свидетельствует наличие полос поглощения при 3097  $\text{см}^{-1}$ , соответствующих валентным колебаниям С–Н-групп, и при 2808  $\text{см}^{-1}$ , относящихся к симметричным колебаниям  $\text{CH}_3$ -групп. Полоса поглощения, характерная для валентной S–O связи, наблюдается при 694  $\text{см}^{-1}$  переменном виде (рис. 8).

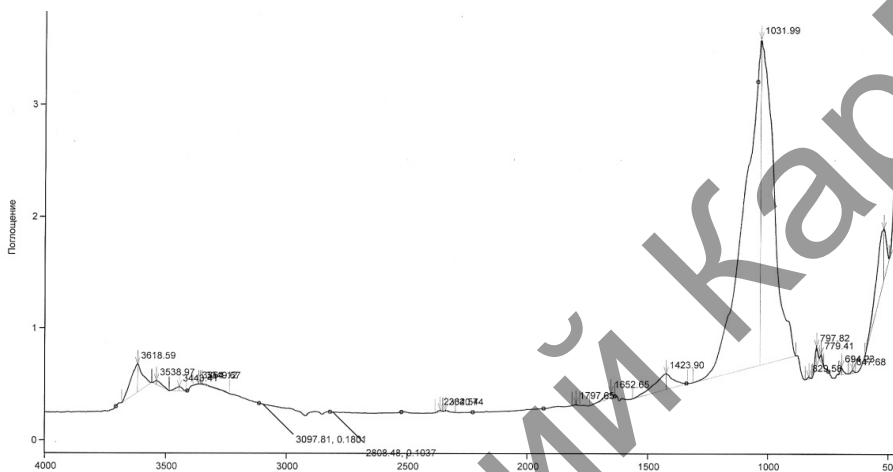


Рисунок 8. Инфракрасный спектр КГ в присутствии ДДСNa ( $C_{\text{ДДСNa}} = 1 \cdot 10^{-4} \%$ )

На ИК-спектре КГ в присутствии ЦПБ (рис. 9) наблюдается появление нового пика при 2981  $\text{см}^{-1}$ , что отвечает симметричным валентным колебаниям  $-\text{CH}_3$ . Наблюдающиеся при 709  $\text{см}^{-1}$  и в области 1083–1002  $\text{см}^{-1}$  пики соответствуют колебаниям молекулы пиридиния. Заметно сильное сглаживание пиков в области 527–458  $\text{см}^{-1}$  и 1083–1002  $\text{см}^{-1}$ , вплоть до существенного уменьшения их относительной площади. Это указывает на наличие электростатических и гидрофобных взаимодействий, а также водородных связей.

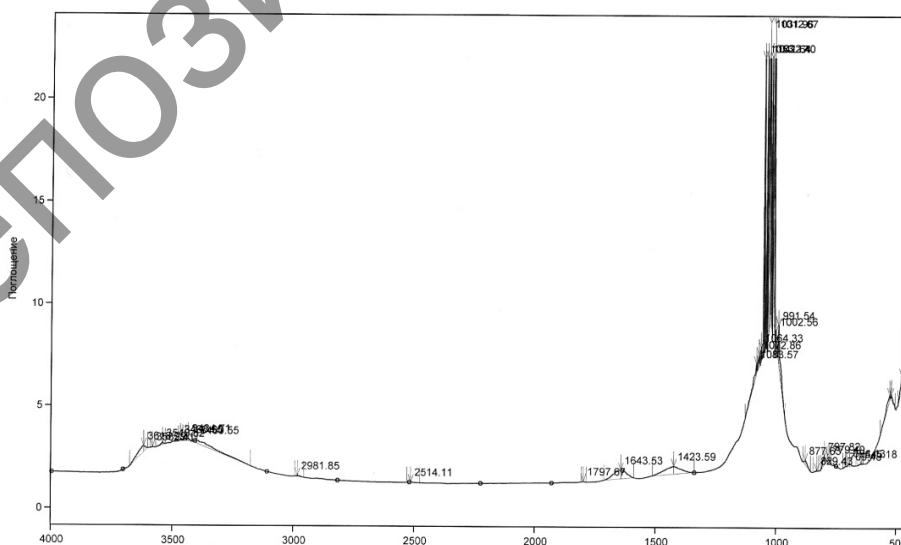


Рисунок 9. Инфракрасный спектр системы КГ в присутствии ЦПБ ( $C_{\text{ЦПБ}} = 1 \cdot 10^{-5} \%$ )

На рисунке 10 представлен ИК-спектр КГ в присутствии ОП-10. Так, слабая полоса поглощения при  $2897\text{ см}^{-1}$  обусловлена колебаниями связей метильной группы, а пик при  $2854,8\text{ см}^{-1}$  принадлежит валентным колебаниям метиленовой группы. Полоса поглощения при  $3397\text{ см}^{-1}$  соответствует специфическим колебаниям связей N–H и C–N. Полосы поглощения  $1649\text{ см}^{-1}$  и  $1632\text{ см}^{-1}$  принадлежат колебаниям ароматического кольца и карбонильной группы. Сравнительный анализ ИК-спектров каолининовой глины и КГ–ОП-10 показывает, что характерные каолиниту мультиплеты в области  $547\text{--}459\text{ см}^{-1}$  смещены в триплет в области  $521, 474, 455\text{ см}^{-1}$ . Вторые мультиплеты, характерные для  $\alpha$ -кварца, находящиеся в области  $1113\text{--}1003\text{ см}^{-1}$ , смещены также в виде мультиплета в область  $1083\text{--}993\text{ см}^{-1}$ . Эти пики существенно уменьшены, что свидетельствует о возникновении водородных связей между молекулами, составляющими данную систему. Увеличение интенсивности полос поглощения и относительной площади пиков при  $3583\text{ см}^{-1}$  и  $3540\text{ см}^{-1}$  свидетельствует об усилении водородных связей между молекулами. Широкий пик при  $3617\text{ см}^{-1}$  принадлежит колебаниям свободной OH-группы, т.е. адсорбированной каолинитом воды.

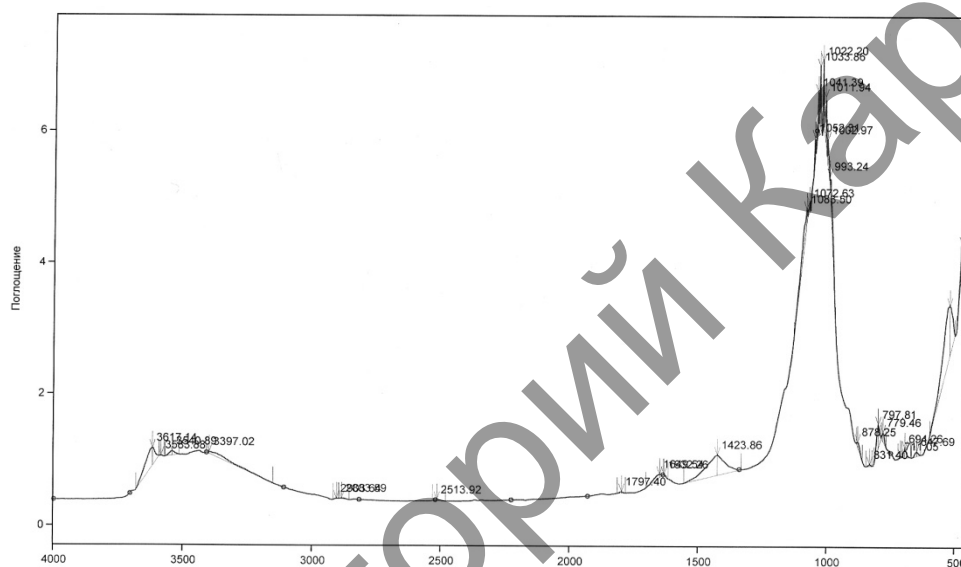


Рисунок 10. Инфракрасный спектр системы КГ в присутствии ОП-10 ( $C_{\text{ОП-10}} = 1 \cdot 10^{-3} \%$ )

Таким образом, установлено, что с помощью ПАВ различной природы, вводимых в каолининовую суспензию, представляется возможным управлять их структурно-механическими свойствами и структурно-механическим типом. Это связано с модифицирующим действием ПАВ в местах контакта частиц дисперсной фазы. ПАВы могут замедлять развитие центров кристаллизации, образуя на их поверхности адсорбционные слои. Избирательная адсорбция, различная на разных гранях развивающегося кристалла, резко изменяет его форму, часто способствуя развитию поверхности, т.е. превращению симметричных форм в анизометричные (иглы, тонкие пластинки). Это в свою очередь может благоприятствовать образованию тонкодисперсных структур срастания (прорастания), улучшая качество керамических изделий.

#### Список литературы

- 1 Сайбулатов С.С., Кабылова А.Р., Сайбулатов С.Ж. Предв. патент РК № 11978 кл. С04В 33/02, 2001. Оpubл. 16.09.2002. — Бюл. № 9.
- 2 Кононенко А.М., Щульц А.В., Рахимов М.А., Рахимова Г.М. Технология строительной керамики: Учеб. пособие. — Караганда: Изд-во КарГТУ, 2008. — 109 с.
- 3 Windhab E.I., Eischen J.C. Influence of particle shape on the rheological behavior of concentrated suspensions and related properties // International Conference on Colloid Chemistry and Physical-Chemical Mechanics dedicated to the centennial of the birthday of P.A.Rebinder. — Moscow, 4–8 October, 1998. — PL4 P10.
- 4 Kretschmar G., Miller R. Mechanical description of flow properties of extended and spherical surface films // International Conference on Colloid Chemistry and Physical-Chemical Mechanics dedicated to the centennial of the birthday of P.A.Rebinder. — Moscow, 4–8 October, 1998. — PL8 P21.

- 5 *Var der Salm Coroline*. Assessment of the regional variation in weathering rate of loess and clay soil in the Netherlands // *Water, Air and Soil Pollut.* — 2001. — № 1. — P. 217–243.
- 6 *Абдрахимова Е.С.* Предв. патент РК № 12850 кл. C04B 33/02, 2001. Опубл. 17.03.2003. — Бюл. № 3.
- 7 *Артыкова Д.М.-К., Оспанова Ж.Б., Мусабеков К.Б.* Структурообразование и реологические свойства дисперсных систем: Учеб. пособие. — Алматы: Қазақ ун-ті баспасы, 2009. — 72 с.
- 8 *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. — Изд. 3-е, стереотип., испр. — М.: ООО ТИД «Альянс», 2004. — 312 с.
- 9 *Глеккель Ф.Л., Копп Р.З., Ахмедов К.С.* Регулирование гидратационного структурообразования поверхностно-активными веществами. — Ташкент: ФАН, 1986. — 224 с.
- 10 *Artykova D.M.-K., Mussabekov K.B.* Research rheological properties of ceramic weights from Koskudyk kaolin // 23<sup>rd</sup> Conference of the European Colloid and Interface Society — ECIS 2009, 6–11 September, 2009, Antalya, Turkey. — P. III. 045.

Ш.Е.Жайлаубаева, С.Х.Исбулатов, Д.М.-К.Артықова, Қ.Б.Мұсабеков  
**Беттік активтік заттар көмегімен керамикалық массаның деформациялық қасиеттерін басқару принциптерін жетілдіру**

Қосқұдық кен орнының сазды суспензиясының құрылым түзуіне беттік активтік заттардың (БАЗ) әсері зерттелген. БАЗ сазды минералдың бөлшектерінің бетін модификацияландыра отырып, саз пастасының құрылымдық-механикалық қасиеттері мен типін өзгертетіні анықталды. Алынған нәтижелер Қосқұдық кен орны сазының пастасының пластикалық-эластикалық қасиеттерін басқаруға мүмкіндік берді.

Sh.E.Zhailaubeva, S.Kh.Isbulatov, D.M.-K.Artykova, K.B.Mussabekov  
**Development of management principles by deformation properties of the ceramic mass surfactants**

Influence of surfactant on the structure formation in the clay suspensions of Koskudyk field was investigated. It was established that the surfactant modifying the surface of clay particles alters the structural-mechanical properties and the structural-mechanical types of clay pastes. The experimental data allow to manage elastic-plastic properties of Koskudyk field clay pastes.

References

- 1 Saybulatov S.S., Kabylova A.R., Saybulatov S.Zh. *Prel. patent RK № 11978 cl. C04B 33/02*, 2001; publ. 16.09.2002, bull. № 9. (in russ.)
- 2 Kononenko A.M., Schultz A.V., Rakhimov M.A., Rakhimova G.M. *Technology of building ceramics*: Tutorial, Karaganda: Publ. house of the KSTU, 2008, 109 p. (in russ.)
- 3 Windhab E.I., Eischen J.C. *International Conference on Colloid Chemistry and Physical-Chemical Mechanics dedicated to the centennial of the birthday of P.A.Rebinder*, Moscow, 4–8 October, 1998, IL4 P10.
- 4 Kretschmar G., Miller R. *International Conference on Colloid Chemistry and Physical-Chemical Mechanics dedicated to the centennial of the birthday of P.A.Rebinder*, Moscow, 4–8 October, 1998, PL8 P21.
- 5 *Var der Salm Coroline*. *Water, Air and Soil Pollut.*, 2001, 1, p. 217–243.
- 6 *Abdrakhimova E.S.* *Prel. patent RK № 12850 cl. C04B 33/02*, 2001; publ. 17.03.2003, bull. № 3. (in russ.)
- 7 *Artykova D.M.-K., Ospanova Zh.B., Mussabekov K.B.* *Structure formation and rheological properties of disperse systems*: Tutorial, Almaty: KazNU, 2009, 72 p. (in russ. and in kaz.)
- 8 *Frolov Yu.G.* *Course of colloid chemistry. Surface Phenomena and Disperse Systems*, Ed. 3, Moscow: Alliance TTI Ltd., 2004, 312 p. (in russ.)
- 9 *Glekkel F.L., Kopp R.Z., Akhmedov K.S.* *Regulation of hydration structureformation by means surfactants*, Tashkent: FAN, 1986, 224 p. (in russ.)
- 10 *Artykova D.M.-K., Mussabekov K.B.* 23<sup>rd</sup> Conference of the European Colloid and Interface Society — ECIS 2009, 6–11 September, 2009, Antalya, Turkey, P. III. 045.

## Сведения об авторах

**Жайлаубаева Шолпан Ермековна** — студент 4 курса факультета химии и химической технологии, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы.

**Исбулатов Сунгат Хуатович** — студент 4 курса факультета химии и химической технологии, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы.

**Артыкова Дана Мыкты-Кереевна** — преподаватель кафедры аналитической, коллоидной химии и технологии редких элементов кандидат химических наук, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы.

**Мусабеков Куанышбек Битуович** — профессор кафедры аналитической, коллоидной химии и технологии редких элементов, академик НАЕН РК, доктор химических наук, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы.

## Information about authors

**Zhailaubaeва Sholpan Ermekovna** — 4th year student of the Faculty of Chemistry and Chemical Technology, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty.

**Isbulatov Sungat Khuatovich** — 4th year student of the Faculty of Chemistry and Chemical Technology, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty.

**Artykova Dana Mykty-Kereevna** — Lecturer, Chair of analytical, colloid chemistry and technology of rare elements, Candidate of chemical sciences, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty.

**Mussabekov Kuanyshbek Bituovich** — Academician of the National Academy of Natural Sciences of Kazakhstan, Professor of chair of analytical and colloidal chemistry and technology of rare elements, Doctor of Chemical sciences, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty.