



*It is indicated, that using of high-molecular substances as modifiers of alkali silicate enables to receive structured binders with interpenetrating networks.*

Д. М. КУКУЙ, В. А. СКВОРЦОВ, БГА,  
Н. В. АНДРИАНОВ, РУП «гомельский литейный з-д «Центролит»

## СТРУКТУРА МОДИФИЦИРОВАННЫХ СИЛИКАТНЫХ СВЯЗУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 621.743

Известно [1, 2], что образование в растворах надмолекулярных структур высокомолекулярных соединений (ВМС) и, как следствие, степень структурообразования модифицированных силикатных связующих (МСС) зависит в первую очередь от вида и количества функциональных групп линейных ВМС. В связи с этим в экспериментальных исследованиях использовали водорастворимые ВМС, отличающиеся не только химическим составом, но и степенью полимеризации, а соответственно молекулярной массой и количеством функциональных групп (-COOH, -CONH<sub>2</sub>, -CONH-, -OH, -CN≡ и др.) [2, 3] (табл. 1).

Из таблицы видно, что в сополимерах акриловых производных в достаточно широких пределах изменяются не только общее количество функциональных групп, но и их разновидности. С целью установления привалирующего влияния на процессы структурообразования МСС той или иной разновидности и общего количества функциональных групп, а также линейных размеров макромолекул исследовали "структурно-чувствительные" свойства МСС, полученных в результате автоклавного ( $P = 0,6$  МПа,  $t = 180^\circ\text{C}$ ) растворения силикат-глыбы в водном растворе модификатора.

Таблица 1. Некоторые данные о молекулярной массе, длине цепи макромолекулы и количестве функциональных групп водорастворимых высокомолекулярных соединений-модификаторов жидкого стекла

Модификатор	Молекулярная масса, $M \cdot 10^{-3}$	Степень полимеризации $n$	Длина цепи макромолекулы, $l \cdot 10^{10}$ м	Вид/количество функциональных групп в молекуле	Общее количество функциональных групп в макромолекуле
ПАН	40,0	149	2233	-COOH/82 -CONH <sub>2</sub> /4 -CONH/63	149
	100,0	373	5582	-COOH/205 -CONH <sub>2</sub> /10 -CONH/158	373
К-9	30,0	97	493	-COOH/97 -COONa/97 -CONH <sub>2</sub> /194	388
	50,0	162	823	-COOH/162 -COONa/162 -CONH <sub>2</sub> /324	648
К-4	50,0	121	922	-COOH/121 -COONa/121 -CONH <sub>2</sub> /121 -CONH-/242 CN≡/121	726
	90	218	1661	-COOH/218 -COONa/218 -CONH <sub>2</sub> /218 -CONH-/436 -CN≡/218	1308

Примечание: Сведения о функциональных группах Na-КМЦ и его сополимеров приведены в работе [3].

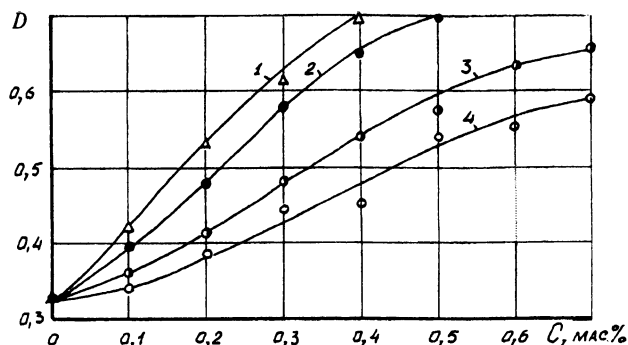


Рис. 1. Зависимость оптической плотности МСС от концентрации сополимеров акриловых производных: 1 — К-4 ( $M = 9 \cdot 10^4$ ); 2 — К-4 ( $M = 5 \cdot 10^4$ ); 3 — К-9 ( $M = 5 \cdot 10^4$ ); 4 — ПАН ( $M = 1 \cdot 10^5$ );  $m=2,6$ ,  $\gamma=1460$  кг/м<sup>3</sup>

Как указывалось в [1,2], автоклавное модифицирование жидкого стекла позволяет получать структурированный связующий материал с взаимопроницающими сетками высокомолекулярного соединения и кремнекислородных низкомолекулярных полимеров. Об образовании таких структур косвенно свидетельствуют приведенные ниже экспериментальные данные.

Так, например, использование в качестве модификаторов сополимеров акриловых производных приводит к существенному увеличению оптической плотности получаемого МСС (рис. 1). При этом как кинетика повышения оптической плотности, так и абсолютная величина этого показателя зависят не только от концентрации модификатора, но и от вида и количества в нем функциональных групп. Как показывают результаты экспериментальных данных, наибольшей структурирующей способностью обладает модификатор К-4 (рис. 1, кривые 1, 2), у которого не только большая молекулярная масса, но и значительно большее количество по сравнению с другими модификаторами функциональных групп, основную массу которых составляют  $-\text{CONH}_2$  и  $-\text{CONH}-$ , обладающие максимальной величиной молекулярной когезии [4, 5]. При этом особо следует отметить, что в процессе автоклавного растворения силикат-глыбы, когда наблюдается постоянное увеличение pH раствора, происходит интенсивный гидролиз модификаторов [2, 6], приводящий к раскручиванию глобулярных клубков макромолекул. В результате этого происходит образование фибриллярных надмолекулярных структур, в которых амидные, имидные и карбоксильные группы приобретают истинную активность и в результате протекания процесса имидизации начинают активно взаимодействовать с соответствующими группами соседних макромолекул, структурируя таким образом получаемый МСС. Интенсивность протекания этого процесса возрастает по мере роста молекулярной массы ВМС, с увеличением которой способность макромолекул к конформационным превращениям возрастает [7].

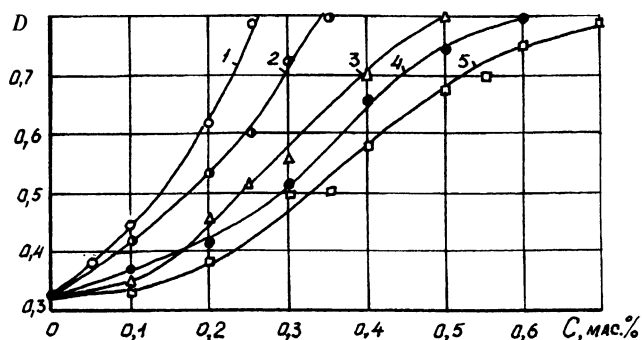


Рис. 2. Зависимость оптической плотности МСС от концентрации водорастворимых эфиров целлюлозы: 1 — КМЦ-6 ( $M = 13 \cdot 10^4$ ); 2 — КМЦ-5 ( $M = 13 \cdot 10^4$ ); 3 — Na-КМЦ ( $2 \cdot 10^5$ ); 4 — КМЦ-8 ( $M = 13 \cdot 10^4$ ); 5 — Na-КМЦ ( $M = 13 \cdot 10^4$ );  $m=2,6$ ,  $\gamma=1460$  кг/м<sup>3</sup>

Сравнивая оптическую плотность МСС, модифицированных сополимерами акриловых производных с одинаковой молекулярной массой (рис. 1, кривые 2 и 3), можно отметить, что интенсивность роста оптической плотности, т. е. образование структурной сетки связующего, зависит от количества наиболее активных функциональных групп  $-\text{CONH}-$ ,  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{CN}\equiv$ ,  $-\text{COONa}$ , по мере увеличения которых возрастает абсолютная величина оптической плотности.

К аналогичным результатам приводит анализ экспериментальных данных, представленных на рис. 2. Наличие в сополимерах Na-КМЦ дополнительных групп [3] делает их более активными в отношении структурирования в модифицированных силикатных связующих материалах. В этом отношении ряд активности исследованных водорастворимых сополимеров Na-КМЦ можно представить следующим образом: КМЦ-6 > КМЦ-5 > КМЦ-8 > Na-КМЦ.

О высокой структурирующей способности исследованных ВМС при автоклавном процессе растворения силикат-глыбы свидетельствуют и результаты экспериментальных данных определения структурной вязкости МСС (рис. 3). Установлено,

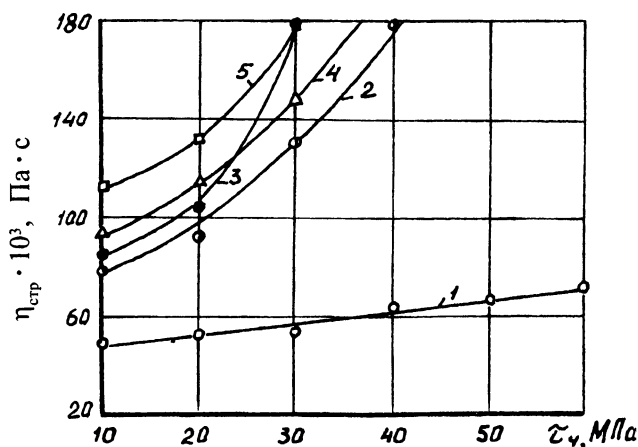


Рис. 3. Влияние модификаторов на изменение структурной вязкости МСС: 1 — ЖС; 2 — Na-КМЦ ( $M = 13 \cdot 10^4$ , 0,3%); 3 — КМЦ-6 ( $M = 13 \cdot 10^4$ , 0,3%); 4 — К-9 ( $M = 5 \cdot 10^4$ , 0,4%); 5 — К-4 ( $M = 9 \cdot 10^4$ , 0,3%);  $m=2,6$ ,  $\gamma=1440$  кг/м<sup>3</sup>

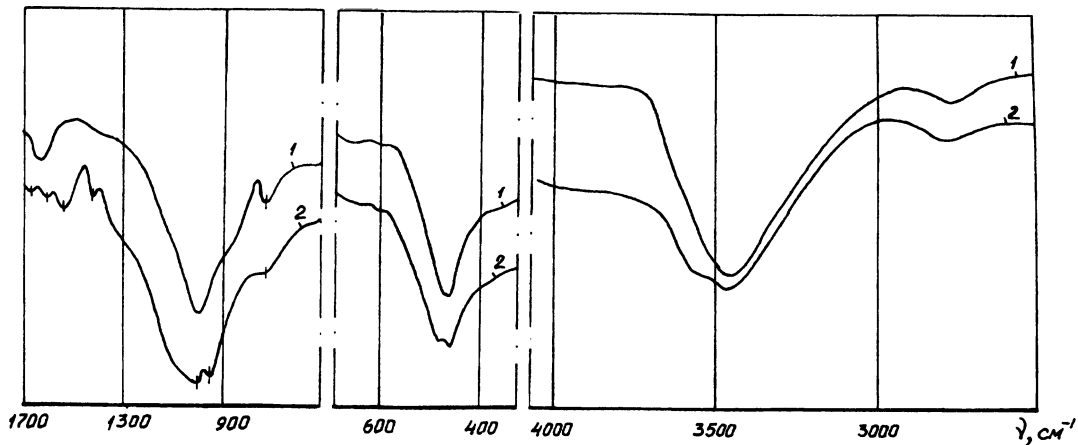


Рис. 4. ИК спектры связующих материалов: 1 — ЖС ( $m=2,6$ ); 2 — МСС (0,3% К-4,  $M=9 \cdot 10^4$ )

Таблица 2. Влияние ВМС на удельную прочность пленки на разрыв

Модификатор, мас. %	ЖС	ПАН (0,3)	К-9 (0,3)	На-КМЦ (0,3)	КМЦ-5 (0,3)	КМЦ-6 (0,3)
Удельная прочность пленки на разрыв $P \cdot 10^2$ , МПа	14,3	15,2	16,3	16,3	17,4	17,8

что при определенных для каждого ВМС концентрациях существует предельное напряжение сдвига ( $\tau_c$ ), когда раствор связующего материала можно отнести к структурированным системам. При этом представленные данные находятся в полном соответствии с результатами анализа оптической плотности МСС и свидетельствуют о том, что в процессе автоклавного растворения силикат-глыбы в водном растворе ВМС происходит взаимодействие макромолекул и ассоциатов модификаторов между собой и со структурными образованиями силикатов натрия.

Анализ ИК спектров (рис. 4) водных растворов исходного (кривая 1) и модифицированного 0,3% К-4 ( $M = 9 \cdot 10^4$ , кривая 2) жидкого стекла ( $m = 2,6$ ) указал на появление в спектре МСС новых полос поглощения 1570, 1540, 1390, 1105, 915  $\text{см}^{-1}$ . Согласно данным [8], дублетная 1107—998  $\text{см}^{-1}$  и слабая 915  $\text{см}^{-1}$  полосы характерны для амфиболов-полимерных силикатов с анионами в виде лент, образованных из двух или более гидроксильных цепей, симметричных относительно плоскости, параллельной осям этих цепей. Появление новой полосы поглощения 1570  $\text{см}^{-1}$  в спектрах МСС, характерной для связанных карбоксильных групп (СООН), указывает на протекание в процессе растворения силикат-глыбы гидролиза карбамидных групп, а сдвиг ее в более коротковолновую область (1540  $\text{см}^{-1}$ ) — на образование эфиров с силикатами натрия. Полоса поглощения 1390  $\text{см}^{-1}$ , относящаяся к карбоксилитным группам, свидетельствует о связывании ионов натрия.

Отмеченное выше структурообразование силикатных связующих, как следует из табл. 2, приводит к достаточно большому увеличению удельной прочности пленки на разрыв, характеризующей ее когезионную прочность в неотвержденном состоянии.

Полученные результаты еще раз подтверждают, что введение в связующий материал таких активных функциональных групп, как  $-\text{CONH}-$ ,  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CN}\equiv$ ,  $-\text{COONa}$  и др., приводит к увеличению его когезии и удельной прочности пленки МСС на разрыв, что согласуется с данными, приведенными в [2, 3]. При этом наличие в МСС большого количества функциональных групп (см. табл. 1) приводит к получению МСС, обладающих существенно более высоким значением величины когезионной прочности неотвержденной пленки связующего.

Таким образом, использование высокомолекулярных материалов в качестве модификаторов жидкого стекла дает возможность получать структурированные МСС с взаимопроникающими сетками, образованными ВМС и низкомолекулярными кремнекислородными полимерами.

### Литература

1. Кукуй Д. М. Новые направления развития жидкостекольных смесей. Мн.: БелНИИТИ, 1980.
2. Кукуй Д. М. Теоретические основы упрочнения и разработка технологических, химических и электрофизических методов интенсификации процессов отверждения и регенерации жидкостекольных смесей: Дис. ... д-р техн. наук, 1987.
3. Кукуй Д. М., Скворцов В. А., Андрианов Н. В., Крутилин Н. Б. Анализ свойств модифицированного высокомолекулярными веществами жидкого стекла // Литье и металлургия. 2001. № 4.
4. Шур А. М. Высокомолекулярные соединения. М.: Высш. шк., 1971.
5. Павлов Н. Н. Теоретические основы общей химии. М.: Высш. шк., 1978.
6. Барабанов В. П., Крупин С. В., Санников С. Г. Влияние электролитов на процесс структурообразования гидролизованного полиакрилонитрила. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1977. Т. 20. Вып. 4.
7. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М.: Мир, 1967.
8. Лазарев А. Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Л.: Наука, 1968.