



*Modification of liquid glass by acrylic derivative leads to the cohesion fortification and elasticity due to processing of more fine structure of the hardening products.*

Д. М. КУКУЙ, В. А. СКВОРЦОВ, Белорусский национальный технический университет,  
Н. В. АНДРИАНОВ, РУП «гомельский литейный завод «ЦЕНТРОЛИТ»,  
Н. Б. КРУТИЛИН, Белорусский национальный технический университет

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СИЛИКАТНЫХ СВЯЗУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 621.743

Получение структурированных растворов модифицированных силикатных связующих (МСС) направлено на повышение когезионной прочности и пластичности отвержденных пленок. Реализация данной задачи осуществлялась путем уменьшения геометрических размеров структурных составляющих продуктов отверждения жидкого стекла, повышения прочности индивидуальных контактов между ними, а также снижением внутренних напряжений. Отверждение МСС, модифицированных сополимерами акриловых производных и эфирами целлюлозы, производилось углекислым газом, пропиленкарбонатом и двухкальциевым силикатом ( $C_2S$ ).

Результаты экспериментальных данных (табл. 1) свидетельствуют о том, что практически все исследованные модификаторы жидкого стекла спо-

собствуют в той или иной мере увеличению удельной поверхности (или уменьшению размеров) структурных составляющих, образующихся в результате отверждения МСС углекислым газом или пропиленкарбонатом. При этом основное влияние на протекание процесса формирования геометрических размеров образующегося в процессе отверждения связующего материала геля кремневой кислоты оказывают адсорбционные свойства модификаторов, зависящие в первую очередь от количества и вида функциональных групп, а также от молекулярной массы модификатора. Дело в том, что процесс твердения МСС под воздействием углекислого газа или пропиленкарбоната можно представить следующим образом. Находящийся в растворе МСС высокомолекулярный модификатор, образуя пространственную полимерную сет-

Таблица 1. Величина удельной поверхности глобул силикагеля, образующегося при отверждении МСС углекислым газом или пропиленкарбонатом

Модификатор	Отвердитель*	Величина удельной поверхности глобул силикагеля, м <sup>2</sup> /г, при содержании модификатора, мас. %					
		0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
ПАН ( $M=1 \cdot 10^5$ )	1	392	401	410	424	446	453
	2	440	442	458	499	503	522
	3	54	56	58	61	63	62
К-4 ( $M=9 \cdot 10^4$ )	1	392	427	512	533	500	468
	2	440	491	550	571	550	508
	3	54	57	62	65	65	63
К-4 ( $M=5 \cdot 10^5$ )	1	392	423	478	495	483	458
	2	440	482	528	550	540	492
	3	54	56	60	63	63	62
Na-КМЦ ( $M=13 \cdot 10^4$ )	1	392	402	412	426	421	395
	2	440	478	522	582	585	582
	3	54	55	55	56	56	55
КМЦ-5 ( $M=13 \cdot 10^4$ )	1	392	413	441	458	450	423
	2	440	508	557	603	601	600
	3	54	56	57	60	59	59

\* 1 — углекислый газ, 2 — пропиленкарбонат ( $\tau_{\text{н}} = 24$  ч), 3 —  $C_2S$  ( $\tau_{\text{н}} = 24$  ч).

Таблица 2. Величины внутренних напряжений в отвержденных пленках

Модификатор	Величина напряжений $\sigma_{вн}$ , МПа, при отверждении		
	CO <sub>2</sub>	пропиленкарбонат (24 ч)	C <sub>2</sub> S (24 ч)
–	8,5	5,5	3,3
K-4 ( $M=9 \cdot 10^4$ ; 0,3 мас.%)	3,1	2,7	1,5
Na–KMЦ ( $M=13 \cdot 10^4$ ; 0,3 мас.%)	8,3	3,1	2,6
KMЦ-5 ( $M=13 \cdot 10^4$ ; 0,3 мас.%)	7,0	2,5	2,2

ку, окружает и как бы обволакивает силикатные составляющие, при отверждении которых образуется вначале кремневая кислота, крайне неустойчивая вследствие высокой реакционной способности и склонности к полимеризации. Дальнейший процесс отверждения приводит к формированию глобул силикагеля, и в этот период вследствие адсорбции на их поверхности молекул модификатора происходит торможение роста частиц и образование мелкозернистой структуры силикагеля. Но, как видно из табл. 1, каждый из модификаторов отличается друг от друга эффективностью своего действия.

Так, например, модифицирование жидкого стекла сополимерами акриловых производных позволяет увеличить удельную поверхность глобул силикагеля, образующегося при отверждении МСС углекислым газом, от 390 до 496–533 м<sup>2</sup>/г. При этом активность модификатора возрастает по мере повышения в нем количества функциональных и в первую очередь аминогрупп. Особенно наглядно это проявляется при изучении удельной поверхности силикагеля, отвержденной углекислым газом пленки силикатного связующего, модифицированного производными Na–KMЦ, имеющими одинаковую молекулярную массу. Как следует из представленных данных, наличие у модификатора KMЦ-5 -CONH<sub>2</sub>, -CN≡ -групп наряду с другими, имеющимися у Na–KMЦ, повышает их эффективность по сравнению с Na–KMЦ. Однако так как указанных групп у производных Na–KMЦ значительно меньше, чем у сополимеров акриловых соединений [1], это предопределяет их меньшую эффективность в качестве модификаторов силикатных связующих материалов, отверждаемых углекислым газом.

Учитывая то, что при отверждении МСС углекислым газом происходит очень быстрое образование геля кремневой кислоты, в качестве модификаторов жидкого стекла для этих смесей можно использовать лишь те, которые обладают высокой скоростью адсорбции, а именно сополимеры акриловых производных, имеющих максимальное количество в первую очередь аминных и амидных функциональных групп. Только такие высокоактивные с точки зрения адсорбции на поверхности глобул силикагеля модификаторы способны образовывать защитную оболочку и препятствовать тем самым росту размеров глобул.

Следует подчеркнуть, что те модификаторы, которые обладают относительно невысокой адсор-

бционной активностью по отношению к силикагелю, могут успешно использоваться в составах МСС, применяемых в процессах отверждения смесей жидким или порошкообразными отвердителями. В этих случаях длительность структурообразования значительно больше, чем в CO<sub>2</sub>-процессе, в результате чего молекулы модификатора успевают адсорбироваться на поверхности новообразований и замедлить рост их размеров.

Исследования величины внутренних напряжений, возникающих в отвержденных пленках модифицированных силикатных связующих материалах (табл. 2), показали, что использование выбранных модификаторов приводит к уменьшению напряженного состояния образцов. При этом если наиболее активный в отношении адсорбции на поверхности силикагеля модификатор K-4 приводит к снижению величины напряжений у образцов, отверждаемых углекислым газом, пропиленкарбонатом и двухкальциевым силикатом, то менее активные полимеры (Na–KMЦ, KMЦ-5) эффективно снижают напряжения только у образцов, отверждаемых пропиленкарбонатом и C<sub>2</sub>S.

Отмеченное уменьшение величины внутренних напряжений в пленках, отвержденных МСС, связано с двумя основными факторами. Во-первых, при автоклавном модифицировании жидкого стекла высокомолекулярные соединения способствуют получению связующего материала, обладающего в отвержденном состоянии значительно меньшим по сравнению с жидким стеклом диаметром глобул силикагеля. А это в свою очередь приводит к снижению сил капиллярной контракции и, как следствие, уменьшению величины внутренних напряжений в необезвоженной отвержденной пленке МСС. Вторым фактором, оказывающим благоприятное воздействие на снижение внутренних напряжений в пленке связующего, является адсорбция модификатора на поверхности глобул силиката геля и вследствие значительных размеров макромолекул происходит своеобразное армирование ими семейства глобул. В связи с тем что в момент отверждения силиката натрия высокомолекулярный модификатор находится еще в пластичном состоянии, обеспечивается достаточно эффективная релаксация напряжений, а сама пленка связующего приобретает повышенную эластичность, т. е. уменьшается ее хрупкость (табл.3). При этом величина эластичности отвержденной

Таблица 3. Величины эластичности отвержденных пленок МСС

Модификатор	Величина эластичности пленки при отверждении, мм	
	CO <sub>2</sub>	пропиленкарбонат
—	20	15
К-4 ( $M=9 \cdot 10^4$ ; 0,3 мас.%)	5	3,5
Na-КМЦ ( $M=13 \cdot 10^4$ ; 0,3 мас.%)	15	4,6
КМЦ-5 ( $M=13 \cdot 10^4$ ; 0,3 мас.%)	15	2,3

пленки МСС зависит в равной мере от адсорбционной способности и длины цепи макромолекул модификатора.

Так, невысокая степень адсорбции производных Na-КМЦ в процессе отверждения МСС углекислым газом, несмотря на достаточно большую длину их макромолекул, не позволяет в значительной мере улучшить эластичность отвержденной пленки связующего. В то же время отверждение этих же связующих пропиленкарбонатом дает возможность повысить эластичность пленок МСС, так как в этом случае модификатор успевает адсорбироваться на поверхностях образующихся глобул силикагеля и превалирующее значение уже приобретает такой фактор, как длина макромолекулы модификатора, по мере увеличения которой эластичность пленки возрастает.

В соответствии с теорией молекулярного взаимодействия конденсированных фаз Де Бура-Гамакера когезионная прочность такой системы, как образующийся в результате твердения под действием CO<sub>2</sub> или пропиленкарбоната кремнегель, зависит от радиуса взаимодействующих между собой глобул [2,3], уменьшение которого приводит к росту когезионной прочности. Таким образом, учитывая, что автоклавное модифицирование жидкого стекла приводит к получению связующих со значительно более высокой удельной поверхностью продуктов твердения (табл. 1) по сравнению с исходным стеклом становятся вполне объяснимы результаты исследований (рис. 1), свидетельствующие о повышении когезионной прочности пленок отвержденных МСС.

Анализ результатов экспериментальных данных показывает, что так же, как и на формирование размеров глобул и напряжений в структурах отвержденных пленок МСС, на величину их когезионной прочности основное влияние оказывают вид модификатора, длина его молекулярной цепи, а также вид и количество функциональных групп. При этом последние два фактора являются превалирующими, потому что именно вид и количество функциональных групп являются определяющими как в адсорбционных процессах, способствующих формированию мелкозернистых силикагелей, так и в процессах создания мостиковых связей между отдельными глобулами, что тоже положительно сказывается на увеличении когезионной прочности отвержденной системы.

Следует отметить, что МСС обладают несколько большей адгезионной прочностью по сравнению с исходным жидким стеклом.

В табл. 4 приведены некоторые сравнительные примеры этого параметра для связующих, отвержденных углекислым газом, пропиленкарбонатом и C<sub>2</sub>S.

Подобное повышение адгезионной прочности МСС объясняется участием в формировании адгезионных связей с силансодержащими и силанольными группами кварцевой подложки функциональных групп, находящихся в структуре модифицированного связующего. При этом наряду с химическими реакциями возможно также физическое взаимодействие между гидроксильными группами силиката и полярными функциональными группами полимера с образованием мостиковых водородных связей [4, 5]. Немаловажную роль в увеличении адгезионной прочности играет и тот факт, что в структурированных МСС макромолекулы находятся в фибриллярном состоянии, наиболее благоприятном для реализации взаимодействия с подложкой максимально возможного числа функциональных групп.

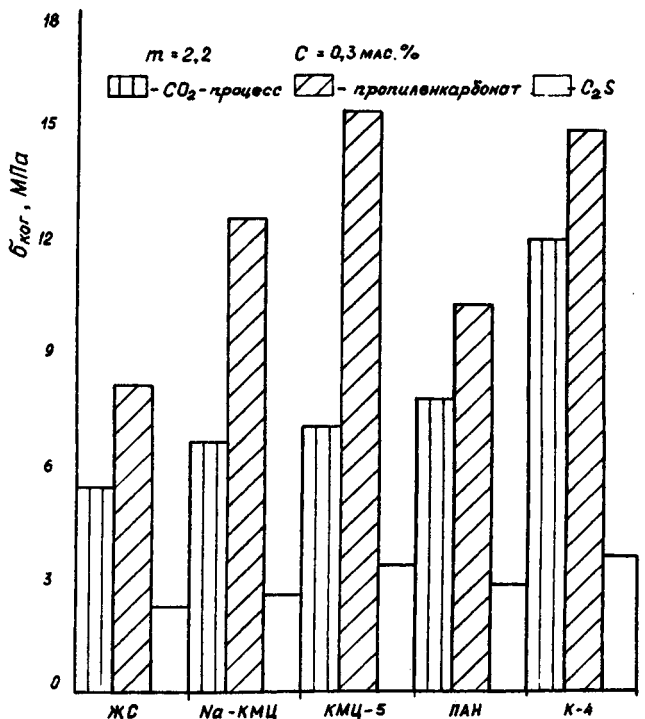


Рис. 1. Влияние модификаторов на когезионную прочность отвержденных пленок связующих материалов

Таблица 4. Адгезионная прочность отвержденных МСС

Модификатор	Величина адгезии, МПа, пленки МСС, отвержденных		
	углекислым газом	пропиленкарбонатом	феррохромовым шлаком
—	10,8	11,3	6,9
К-4 ( $M=9 \cdot 10^4$ ; 0,3 мас.%)	13,8	15,2	9,8
Na-КМЦ ( $M=13 \cdot 10^4$ ; 0,3 мас.%)	11,6	13,3	7,9
КМЦ-5 ( $M=13 \cdot 10^4$ ; 0,3 мас.%)	12,4	14,2	8,4

Таблица 5. Влияние модификаторов МСС на физико-механические свойства смесей для CO<sub>2</sub>-процесса

Модификатор	Количество связующего в смеси, мас.%	Физико-механические свойства						
		$\sigma_p$ , МПа		осыпаемость, %		газотворная способность, см <sup>3</sup> /ч	гигроскопичность, %	живучесть, ч
		после продувки CO <sub>2</sub>	через 48 ч	после продувки CO <sub>2</sub>	через 48 ч			
—	5,0	0,23	0,14	0,46	1,07	8,6	3,2	1,3
К-4 (0,3 мас.%)	3,5	0,26	0,33	0,26	0,30	9,4	1,9	3,2

Таблица 6. Влияние МСС на некоторые физико-механические свойства ЖСС

Модификатор	Текущность, мм	Устойчивость пены (живучесть), мин	Прочность при сжатии, МПа, через, мин			Газопроницаемость, ед., через 1440 мин	Осыпаемость, %, через 1440 мин твердения
			60	180	1440		
—	110	14	0,21	0,58	1,03	430	1,39
К-4 (0,3 мас.%)	110	10	0,30	0,69	1,53	460	0,70
Na-КМЦ (0,3 мас.%)	110	12	0,21	0,60	1,30	430	0,87
КМЦ-5 (0,3 мас.%)	110	12	0,24	0,64	1,47	430	0,78

Примечание. Состав ЖСС, мас. %: кварцевый песок 2K<sub>2</sub>O<sub>2</sub> — 96,0; ФХШ — 4,0; ЖС или МСС ( $m = 2,6$ ,  $\gamma = 1460$  кг/м<sup>3</sup>) — 7,0; РАС — 0,15; вода — 2,0.

Таким образом, использование в составах смесей как для CO<sub>2</sub>-процесса, так и отвержденных C<sub>2</sub>S и пропиленкарбонатом исследуемых модифицированных силикатных связующих позволяет получать смеси, обладающие на 30—40% более высокой прочностью, чем жидкостекольные смеси, что дает возможность сократить на 15—20% расход МСС практически без ущерба для технологически требуемых прочностных свойств смесей (табл. 5, 6, рис. 2).

Как следует из приведенных данных, прочностные показатели исследуемых смесей хорошо коррелируются с когезионной прочностью соответствующих МСС (см. рис. 1) и величинами их адгезии к поверхности кварца (см. табл. 4).

Отметим, что гигроскопичность смесей с МСС почти в 2 раза меньше, а живучесть выше, чем у исходной смеси (табл. 5). Связано это не только с уменьшением количества МСС в смеси, но и с тем, что защитная оболочка высокомолекулярного соединения, покрывающая глобулы образующегося в результате твердения пленки связующего силикагеля, препятствует адсорбции им влаги из окружающей среды. Вследствие этой же причины практически не происходит и испарения интермиллярной влаги из силикагеля, что обеспечивает сохранение образцами высокой прочности даже после двухсуточной выдержки.

Как видно из табл. 6, использование МСС приводит к некоторому увеличению скорости взаимодействия с ФХШ. Возрастание реакционной способности МСС связано, во-первых, с уменьшением порога коагуляции [1], а, во-вторых, с тем, что используемые высокомолекулярные модификаторы способствуют ускорению процесса растворения C<sub>2</sub>S в водном растворе силиката натрия и, как следствие, возрастанию скорости образования новых структурообразующих фаз.

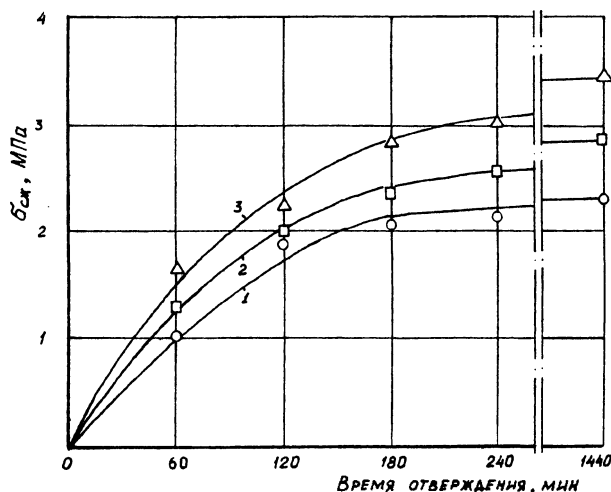


Рис. 2. Зависимость прочности ХТС от времени отверждения пропиленкарбонатом и вида МСС: 1 — ЖС ( $m=2,6$ ); 2 — МСС (0,3 мас. % КМЦ-5); 3 — МСС (0,3 мас. % К-4)

**Литература**

1. Кукуй Д. М., Скворцов В. А., Андрианов Н. В., Крутилин Н. Б. Анализ свойств модифицированного высокомолекулярными веществами жидкого стекла // *Литье и металлургия*. 2001. № 4.

2. Физико-химическая механика природных дисперсных систем. М.: МГУ, 1985.

3. Остриков М. С., Дибров Г. Д., Данилова Е. П. О капиллярной контракции при высыхании в пленках-слоях гелей и пористых дисперсных тел // *Докл. АН СССР*. 1958. Т. 118, № 4.

4. Органосиликатные материалы, их свойства и технология применения. Л.: Наука, 1970.

5. Сухарева Л. А., Киселев М. Р., Зубов П. И. Исследование влияния надмолекулярной структуры на адгезию полиэфирных покрытий // *Адгезия и прочность адгезионных соединений*. М.: МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1968.

**САМАЯ БОЛЬШАЯ МЕЖДУНАРОДНАЯ ЯРМАРКА  
ЛИТЕЙНОГО ДЕЛА В ПОЛЬШЕ****VIII МЕЖДУНАРОДНАЯ ЯРМАРКА  
ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ЛИТЕЙНОГО ДЕЛА  
METAL 2002****18–20 СЕНТЯБРЯ 2002 Г.  
ТОРГОВЫЙ ЦЕНТР КЕЛЬЦЕ**

Ярмарка METAL, предназначенная для отрасли литейного дела, является самым сильным и самым большим торговым мероприятием в Польше и одной из самых больших ярмарок этого типа в Европе.

Организаторами Международной Ярмарки Литейного Дела METAL являются Экономическая Палата Литейного Дела (г.Краков), Техническое Общество Польских Литейщиков, а также Институт Литейного Дела (г.Краков).

Ярмарка METAL одна из пяти ярмарок, проводимых в Польше, которые принадлежат UFI-обществу, объединяющему самые значительные ярмарки мира.

**UFI Member**

Во время проведения Ярмарки с 16 по 18 сентября 2002 года пройдет 43-я Международная научная конференция «Укрепление и кристаллизация металлов», организатором которой является Кафедра Литейного Дела Силезской Политехники в Гливицах.

19 сентября 2002 года состоится научный семинар «Глобальный рынок производителей отливок», организованный Институтом Литейного Дела (г.Краков).

**Информация и заявки:**

Centrum Targowe Kielce Sp. z o.o., ul. Zakładowa 1, 25-672 Kielce, skr. poczt. 1587,

тел. (00-48-41) 365-12-22, факс (00-48-41) 365-13-10, 345-62-61;

Piotr Pawelec — Комиссар Ярмарки METAL (00-48-41) 365-12-20; pawelec.p@ctk.com.pl