

Стадничук В. И., канд. тех. наук доц.,
Бессмертный В. С., д-р тех. наук, проф.,
Бондаренко Н. И., соискатель

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г.Шухова

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ СВЯЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ КЕРАМИЧЕСКИХ СУСПЕНЗИЙ

vi.stadnichuk@yandex.ru

В статье рассмотрены процессы поликонденсации, протекающие в этилсиликатном связующем, при различных параметрах его гидролиза. Качество связующего определяет свойства суспензии и керамических форм. Установлено влияние параметров гидролиза на степень поликонденсации этилсиликата и на вид отверждения керамической суспензии.

Ключевые слова: поликонденсация, кремнийорганическое связующее, керамическая суспензия, инфракрасный спектры, кремнийкислородные связи, оптическая плотность, полоса поглощения.

Качество керамических форм главным образом определяется составом связующих растворов. Широко применяемое в процессе литья по выплавляемым моделям этилсиликатное связующее обеспечивает получение суспензий с достаточно высокими технологическими свойствами и керамических форм с узким интервалом прочности ($\sigma_{и}$), при этом изменение прочности можно достигать как счет ввода добавок в суспензию, так и изменения в ней содержания связующего. Последнее можно получить гидролизом исходного ЭТС до требуемого содержания условного кремнезема или разбавлением уже гидролизованного раствора этилсиликата (ГРЭ), при этом свойства связующего могут существенно отличаться. При получении сложно-профильных отливок в керамических формах, когда для каждой категории отливок необходимо иметь формы с определенной прочностью, первоочередной задачей является установление качества связующего. Оно определяется полнотой протекания процесса поликонденсации, который зависит от многих факторов, в том числе и от его продолжительности. Недостаточная степень поликонденсации ГРЭ приводит к образованию трещин на керамике или отслоению первых слоев суспензии от модели в процессе сушки (отверждения), что приводит к браку в процессе изготовления керамических форм. Поэтому очень важным вопросом является установление завершенности процессов структурирования связующего раствора, что в конечном итоге позволит определить технологию сушки огнеупорных слоев и исключить брак форм-оболочек.

Отработку состава и параметров процесса получения ГРЭ производили с применением метода ИК-спектроскопии, который позволяет изучать характер межмолекулярных изменений и процесс образования новых химических свя-

зей в ходе гидролиза в зависимости от содержания исходных компонентов и порядка приготовления связующего. Для записи ИК-спектров использовали спектрофотометр «Specord 75JR». ИК-спектры записывали в области частот $4000...400\text{ см}^{-1}$ с использованием в канале сравнения ослабителя ИК-излучения. Подготовку образцов проводили согласно способу [1], отличительной особенностью которого является отверждение жидких пленок ГРЭ перед снятием ИК-спектра при температуре $323...353\text{ К}$, а также возможность количественного определения степени поликонденсации по величине отношения оптических плотностей (ООП) полос поглощения в областях спектра $1100...1200\text{ см}^{-1}$ и $1050...1100\text{ см}^{-1}$. Полосы поглощения в области первого спектра обусловлены валентными колебаниями связей кремния с этоксильными группами ($\text{Si} - \text{OC}_2\text{H}_5$) в негидролизованном ЭТС, а после проведения гидролиза в основном характеризуют валентные колебания связей кремния с гидроксильными группами ($\text{Si} - \text{OH}$). Так как при поликонденсации происходит объединение гидролизованных молекул с выделением молекул воды, т.е. и уменьшение связей $\text{Si} - \text{OH}$ и увеличение количества связей $\text{Si} - \text{O}$ в силоксановых группах (области спектра $1050...1100\text{ см}^{-1}$). Оптическая плотность определяется по методу базовой линии [2] для полосы поглощения в области спектра $1100...1200\text{ см}^{-1}$ с максимумом, взятым при 1150 см^{-1} , а полосы поглощения в области $1050...1100\text{ см}^{-1}$ – при 1070 см^{-1} .

Определение степени поликонденсации осуществляли для гидролизованных растворов ЭТС-40, приготовленных отдельным способом гидролиза с содержанием условного SiO_2 $5...25\%$ масс. на органическом растворителе-разбавителе РР – этиловом спирте. ГРЭ с $5...25\%$ -ной концентрацией кремнезема существенно отличаются по степени поликонденсации, кото-

рая, в свою очередь, определяет их состав, структуру и технологические свойства: связующую способность, живучесть вязкость и другие. Получение ГРЭ с той или иной степенью поликонденсации зависит как от параметров процесса гидролиза, так и условий его проведения: продолжительности перемешивания, температуры реакционной смеси, гидродинамических и других факторов. В зависимости от указанных параметров и условий приготовления ГРЭ характеризуемая величина ООП на ИК-спектре его пленки (степень поликонденсации) изменяется от 0,4 до 0,9. Величина отношения ООП, близкая к 0,4, указывает на максимально возможную для существующих условий приготовления степень поликонденсации ГРЭ, а величина отношения ООП, близкая к 0,9 отвечает получению гидролизата с практическим отсутствием поликонденсации.

Для достижения максимальной связующей способности в процессе отверждения гидролизата необходимо полное завершение гидролитической поликонденсации (догидролиза оставшихся этоксильных групп и объединения оставшихся реакционных групп). Однако, завершение поликонденсации при обычных условиях отверждения, т.е. во влажном воздухе и нормальной температуре, происходит с низкой скоростью и требует длительно времени. Поэтому на практике для ускорения процесса гелеобразования прибегают к химическому отверждению, например, парами аммиака, не дожидаясь завершения процесса гидролитической поликонденсации. Химическое отверждение влажным аммиаком при

низкой степени поликонденсации (ООП = 0,7...0,9) вызывает сильную усадку пленки связующего и приводит к образованию таких дефектов литейных форм при их изготовлении как трещины и отслоение огнеупорного покрытия от модели.

Связующие растворы с высокой степенью поликонденсации (ООП = 0,4...0,5) обладают связующей способностью, близкой потенциальной, т.е. в них образовалось максимальное количество силоксановых связей. Однако они обладают низкой живучестью. Их отверждение (гелеобразование) завершается на воздухе с пониженной его влажностью (менее 50 %) при минимальном времени процесса сушки. Для таких ГРЭ процесс уменьшения объема затвердевающей части связующего при удалении растворителя вызывает минимальную усадку его пленки и исключает образование дефектов керамических форм при их изготовлении. Из-за низкой живучести данные растворы не технологичны: у суспензии быстро повышается вязкость, а после окунания в нее блоков с моделями присыпка не закрепляется на поверхности огнеупорных слоев.

Параметры приготовления ГРЭ с 16, 12 и 10 % масс. SiO₂ при различном мольном отношении воды и этоксильных групп $m = 0,12...0,25$ и результаты расчета ООП приведены в табл.1, а ИК-спектры гидролизованных растворов ЭТС-40 с 16 и 10 % масс. SiO₂ показаны на рис.1. Перемешивание ГРЭ производили в течение двух часов.

Таблица 1

Результаты исследований связующих растворов и расчета ООП

Номер ГРЭ (спектра)	Параметры проведения гидролиза			Спектральные характеристики		
	ЭТС-40, %	m	НСℓ, %	D_{1150}	D_{1070}	ООП
1	38,5	0,3	0,25	0,618	0,662	0,93
2	38,5	0,5	0,12	0,586	0,803	0,73
3	38,5	0,5	0,25	0,436	0,778	0,56
4	25,0	0,7	0,15	0,439	0,845	0,52
5	25,0	1,0	0,25	0,380	0,884	0,43
6	25,0	0,5	0,25	0,362	0,771	0,47
7	25,0	0,5	0,18	0,447	0,779	0,56
8	29,2	0,5	0,25	0,417	0,851	0,49
9	29,2	0,5	0,18	0,463	0,785	0,59
10	29,2	0,5	0,12	0,556	0,856	0,65

Расшифровка спектров и вычисление ООП показали, что данные растворы существенно различаются по степени поликонденсации и составу продуктов. Наименьшая степень поликонденсации ООП = 0,93 в ГРЭ (вар.1) достигается при малом содержании воды ($m = 0,3$), о чем свидетельствует наличие полос поглощения этоксильных групп в области 1300...1500 см⁻¹ (рис. 1). Увеличение количества воды в гидро-

лизуемой системе ($m = 0,5$) позволяет получить удовлетворительную степень поликонденсации – ООП = 0,56, вар.3.

Наиболее высокая степень поликонденсации у ГРЭ (ООП = 0,43...0,49) достигается при содержании в гидролизате 0,25 % НСℓ (вар.5,6,8). Однако, данные растворы обладают низкой живучестью. Снижение концентрации НСℓ в связующих растворах до 12 % позволяет

уменьшить степень поликонденсации до оптимальной величины и получить качественное ке-

рамическое покрытие на модели после вакуумно-аммиачной сушки.

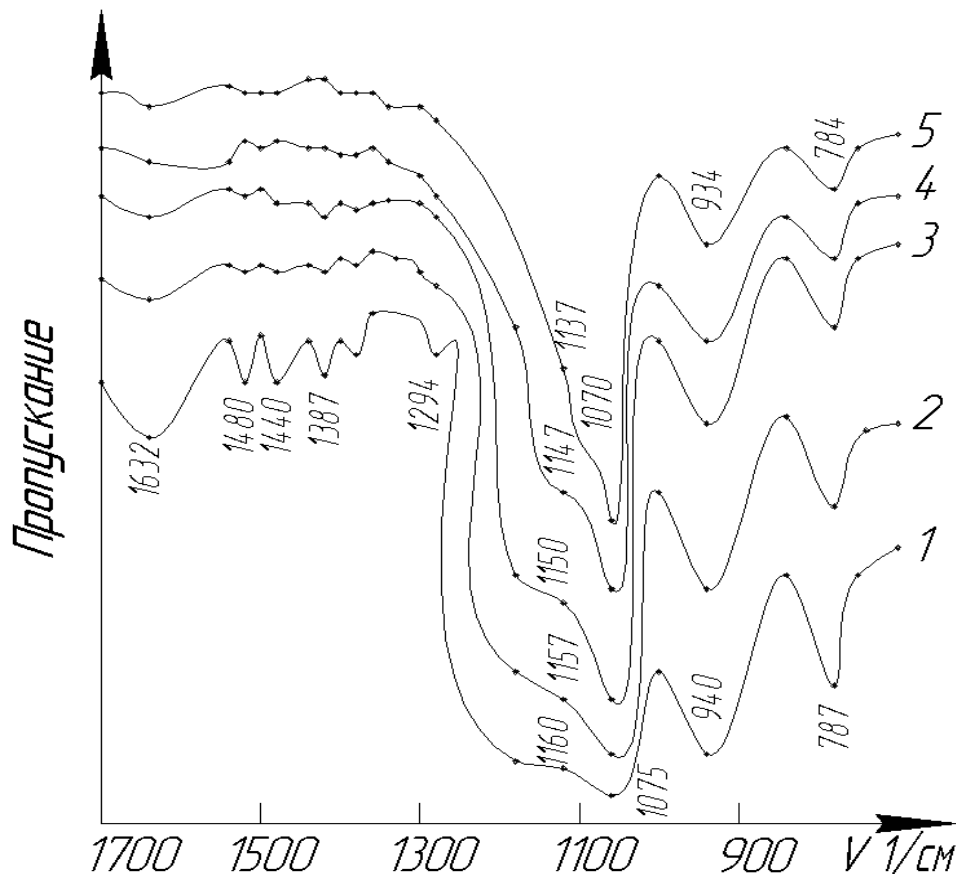


Рисунок 1 ИК-спектры гидролизованных растворов ЭТС-40

Довольно высокую степень поликонденсации ГРЭ (ООП = 0,52, вар.4) можно получить увеличением количества воды при гидролизе ($m = 0,7$). Связующее такого типа можно применять для условий воздушной сушки керамического покрытия, так как после вакуумно-аммиачной сушки высокая остаточная влажность в первом огнеупорном слое вызовет его отслоение от модели при нанесении и сушки второго огнеупорного слоя.

Для определения степени завершенности поликонденсации от времени также исследовали ГРЭ после выдержки их в течение суток. Результаты показали, что изменение ООП составило для вариантов: 1 – 0,93 и 0,72; 2 – 0,73 и 0,67; 3 – 0,47 и 0,45; 4 – 0,56 и 0,51; 5 – 0,65 и 0,62; 6 – 0,59 и 0,56. Полученные результаты показывают, что процесс протекания гидролитической поликонденсации продолжается и на стадии приготовления суспензии. Практическое завершение поликонденсации в процессе приготовления ГРЭ достигается у связующего 3 (вар.1), так как изменение ООП у него минимальное.

Таким образом, получение удовлетворительных степени поликонденсации и живучести

ГРЭ для условий вакуумно-аммиачной сушки ($m = 0,3...0,5$) достигается понижением содержания HCl (0,12...0,18 %). Такие связующие растворы можно также получать из ГРЭ с 16...20 % SiO_2 ($m = 0,3...0,5$), приготовляемых путем их разбавления расчетным количеством РР. Применение низкремнеземистого этилсиликатного связующего позволило исключить такой вид брака, как отслоение отвержденного керамического слоя от модели в процессе изготовления керамической формы и стабилизировать их прочность.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Физические и физико-химические (инструментальные) методы анализа. [Текст] / А.П. Крешков // М.: Химия. - 1977. - 346 с.
2. А. с. 1363 028 СССР МКИ⁴ G01N 21/35. Способ оценки качества гидролизованного этилсиликата-40 [Текст] / В.И. Стадничук, А.А. Солодянкин, Б.А. Кулаков, В.М. Александров, И.Г. Жигун. - № 4090436/31; заявл. 11.07.86; опубл. 30.12.87, Бюл. № 48. - 2 с.