

2. *Blaser M.* // *J. Infect Dis.* 1999. Vol. 179. № 6. P. 1523–1530.
3. *Fazekas de St., Groth S.* // *J. Immunol. Meth.* 1980. Vol. 35. P. 1–21.
4. *Haid A., Suissa M.* // *Methods in Enzymology.* New York, 1983. Vol. 96. P. 192.
5. *Laemmli U.K.* // *Nature.* London, 1970. Vol. 227. P. 680–685.
6. *Bjerrum O.J., Schafer-Nielsen C.* // *Electrophoresis.* Weinheim, Germany. 1986. P. 315–327.
7. *Остерман Л.А.* Методы исследования белков и нуклеиновых кислот: Электрофорез и ультрацентрифугирование (практическое пособие). М., 1981.

*Ростовский государственный университет*

*13 января 2006 г.*

УДК 678.01:541.64

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ГИДРОФОБНЫХ ВЕЩЕСТВ К СВЯЗУЮЩЕМУ МЛС НА ПРИЛИПАЕМОСТЬ СТЕРЖНЕВЫХ СМЕСЕЙ К ЛИТЕЙНОЙ ОСНАСТКЕ**

© 2006 г. *Е.Н. Евстифеев, А.А. Нестеров, В.Л. Гапонов*

The technology of modified lignosulphonates rendering hydrophobic has been worked out.

The core mixtures on the basis of this type of linking substances don't possess sticking qualities to the equipment and can be formed without any rectrictins.

В результате модифицирования технических лигносульфонатов (ТЛС) [1] резко уменьшается их вязкость, что существенно влияет на увеличение покрывающих свойств связующего. В связи с этим возникает проблема отделения стержней от литейной оснастки. Уменьшению прилипаемости модифицированных ТЛС (связующего МЛС) может способствовать блокирование полярных групп молекул лигносульфонатов. Для этой цели в связующее МЛС необходимо ввести гидрофобные вещества.

С целью гидрофобизации связующего МЛС разработан способ ввода в него гудрона, образующегося при дистилляции жирных кислот саломассы [2], который состоит из нейтрального жира, жирных кислот, оксикислот, лактонов, неомыляемых, красящих веществ, полимерных продуктов и других нелетучих примесей; представляет собой темно-коричневую твёрдую массу, нерастворимую в воде.

Составы гидрофобизированного связующего МЛС готовили в лопастной мешалке (скорость перемешивания не менее  $1000 \text{ мин}^{-1}$ ). В модифицированные технические лигносульфонаты загружали жировой гудрон, затем эту смесь нагревали до температуры  $70\text{--}90^\circ\text{C}$  и выдерживали до полного расплавления гудрона. После перемешивания реакционной массы в течение 10–15 мин она выдерживалась на воздухе для исчезновения пены. Условная вязкость определялась при температуре  $20^\circ\text{C}$  по В3-1.

«Растворение» неполярного жирового гудрона в полярном связующем МЛС объясняется явлением солюбилизации. Гудрон поглощается мицел-

лами лигносульфонатов, размещаясь между их углеводородными звеньями. Это увеличивает размеры мицелл, что приводит к возрастанию вязкости связующего в 10–15 раз.

Следует отметить, что гидрофобизация мицелл модифицированных лигносульфонатов жировым гудроном блокирует часть активных полярных групп макромолекул, что уменьшает энергию адгезии связующего к гидрофильной поверхности оснастки [3].

В качестве модельных изучены свойства стержневой смеси следующего состава, мас. %: кварцевый песок марки 1К02-92; асбестовая крошка – 2; гидрофобизированное связующее МЛС – 6, которая готовилась в лабораторных бегунах модели LM-1 путём перемешивания кварцевого песка с асбестовой крошкой в течение 1–2 мин с последующим добавлением гидрофобизированного МЛС (общая продолжительность перемешивания 6–7 мин). Для сравнения был приготовлен такой же состав смеси на МЛС без гидрофобизации.

Для исследований физико-механических и технологических свойств смесей с гидрофобизированным связующим МЛС (табл. 1) использовали лабораторное оборудование фирмы «Центрзап».

Таблица 1

### Свойства смесей на основе исходного и гидрофобизированного МЛС

Свойства смесей и стержней	Показатели свойств смесей при содержании гудрона в МЛС, %			
	2	3	4	0
Количество съемов стандартных стержней из алюминиевой оснастки	14–16	30–32	50–60	3–5
Гигроскопичность стандартных образцов, %, отверждённых при $250 \pm 10$ °C за 10 мин	0,38	0,34	0,34	0,50
Прочность на разрыв, МПа, после сушки при $250 \pm 10$ °C в течение:				
5 мин	1,31	1,50	1,19	1,86
10 мин	1,04	1,12	1,00	1,32
20 мин	1,70	1,83	1,96	1,46
30 мин	1,39	1,19	1,20	1,15
Прочность сырой смеси на сжатие, кПа	8,1	8,2	8,4	7,2
Газопроницаемость сырой смеси, ед.	135	140	147	113

Как видно из табл. 1, гидрофобизированное МЛС позволяет увеличить количество съемов стандартных стержней из алюминиевой оснастки в 3–10 раз. При этом уровень прочности стандартных стержней, отверждённых в течение 5 и 10 мин, несколько снижается, но остаётся достаточно высоким (удовлетворяет требованиям, предъявляемым к смесям для тепловой сушки), однако для этого процесса наиболее показательна прочность образцов с 20-минутным отверждением. Стержни с описываемым

связующим имеют более высокую прочность, чем аналогичные образцы на основе МЛС без жирового гудрона. Это свидетельствует, что компоненты жирового гудрона при длительной тепловой обработке сшивают лигно-сульфоновый комплекс МЛС в прочный полимер. Повышение прочности стержней позволяет снизить расход гидрофобизованного МЛС в составах смесей до 4–5 %, что приведёт к уменьшению выделений токсичных веществ и улучшению санитарно-гигиенических условий труда.

Из данных табл. 1 также следует, что гидрофобизация мицелл лигно-сульфонатов жировым гудроном понижает гигроскопичность 10-минутных стандартных стержней в 1,5 раза по сравнению с аналогичными образцами из смеси на основе МЛС без гидрофобизатора.

Цель дальнейших исследований – сокращение расхода гидрофобной добавки и связующего в составах стержневых смесей. Для этого изучено влияние ряда природных кислот на процесс гидрофобизации [3]. В качестве присадки был выбран пек, представляющий собой побочный продукт производства сульфатной целлюлозы, состав которого, мас. %: смоляные кислоты – 10÷20; неомыляемые вещества – 25÷30, окисленные продукты – 15÷28, жирные кислоты – осталальное.

В табл. 2 приведены составы связующих № 1–3 с талловым пеком и для сравнения – состав № 4 с жировым гудроном, а в табл. 3 – вязкость связующих.

Таблица 2

### Составы гидрофобизованного связующего МЛС

Наименование ингредиентов	Содержание ингредиентов в смесях, %			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Связующие МЛС	99,8	99,4	99,0	97,0
Талловый пек	0,2	0,6	1,0	–
Гудрон от дистилляции жирных кислот саломассы для стеарина	–	–	–	3,0

Таблица 3

### Условная вязкость гидрофобизованного связующего МЛС

Свойство	Показатели свойства для связующих			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Условная вязкость при 20 °C, с, по В3-1	860	605	422	1560

Как видно из табл. 2, 3, при росте массовой доли пека вязкость связующего резко уменьшается. Поэтому для повышения вязкости МЛС эффективны лишь небольшие добавки пека [4]. Это выгодно отличает пек от жирового гудрона.

Смеси для исследования готовили по вышеописанной технологии. Составы смесей со связующими № 1–3 (табл. 2) содержали: 95,2 % кварцевого песка; 0,5 асбестовой крошки; 4 связующего; 0,3 % керосина. Состав смеси со связующим № 4 содержит: 92 % кварцевого песка; 2 асбестовой крошки; 6 связующего; 0,3 % керосина. Физико-механические свойства этих смесей приведены в табл. 4.

*Таблица 4*  
**Свойства смесей на основе МЛС, гидрофобизированного  
талловым пеком и жировым гудроном**

Свойства смесей	Показатели свойств смесей со связующими			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Количество съемов стандартных стержней из алюминиевой оснастки	Неограничено		30–32	
Прочность на разрыв, МПа, после сушки при температуре $250 \pm 10$ °C в течение:				
5 мин	0,99	1,42	1,28	1,50
10 мин	1,10	1,35	1,38	1,12
20 мин	2,22	1,95	2,06	1,83
30 мин	2,12	2,08	1,89	1,19
Прочность сырой смеси на сжатие, кПа	8,0	7,8	7,1	8,2
Газопроницаемость сырой смеси, ед.	158	156	161	140

Согласно полученным данным, смеси № 1–3 не обладают прилипаемостью к оснастке и формуются неограниченно. При этом уровень прочности стандартных образцов повышается, несмотря на то, что смеси с талловым пеком содержат в 1,5 раза меньше связующего, чем смеси с жировым гудроном. Повышение прочности стержней объясняется тем, что талловый пек в отличие от жирового гудрона играет роль дополнительного модификатора лигносульфонатов. Сокращение расхода связующего в составах смесей приводит к значительному уменьшению выделений токсичных и раздражающих веществ, что улучшает санитарно-гигиенические условия труда.

### **Выводы**

Для уменьшения адгезии МЛС-содержащих стержневых смесей по отношению к материалам оснастки в качестве гидрофобных добавок предложены присадки, содержащие оксикислоты в сочетании с жиром, лактами и жирными кислотами, а также смоляные кислоты. Установлено, что при содержании этих присадок в связующем МЛС от 0,2 до 4 мас. % прилипаемость смесей к оснастке снижается в среднем в 10 раз при сохранении или увеличении механических свойств конечных изделий.

### **Литература**

1. ТУ 13–0281036–21–91. Материал литьевой связующий. Краснокамск, 1992.

2. Пат. RU 1334489 РФ. МКИ B 22 C 1/20. Связующее для изготовления литейных форм и стержней теплового отверждения. 1985.
3. Евстифеев Е.Н. Модифицированные технические лигносульфонаты для изготовления стержней конвективной сушки. Ростов н/Д, 2003.
4. А. с. 1621266 СССР. 1988. МКИ B 22 C 1/20. Связующее теплового отверждения для изготовления литейных стержней и форм.

*Ростовский государственный университет,  
Ростовская государственная академия  
сельскохозяйственного машиностроения*

*30 января 2006 г.*

УДК 678.04:542.913

## **МОДИФИЦИРОВАНИЕ ТЕХНИЧЕСКИХ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ ОТХОДАМИ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА**

© 2006 г. Е.Н. Евстифеев, А.А. Нестеров, В.Л. Гапонов

The article deals with the results of the research of modifying technical lignosulphonates with the residues of organic synthesis (the modifier).

The optimal fields of the modifier content in technical lignosulphonates are determined.

Экономия энергии и материальных ресурсов при изготовлении литейных стержней, улучшение экологии в литейных цехах машиностроительных заводов может быть достигнуто путем разработки малотоксичных и реакционноспособных связующих материалов на основе технических лигносульфонатов (ТЛС), являющихся многотоннажными отходами целлюлозно-бумажных комбинатов (ЦБК) [1–3]. Из нескольких миллионов тонн ТЛС, получаемых при переработке древесины на целлюлозу, только несколько сот тысяч тонн используются как товарный продукт. Из-за ограниченного потребления ТЛС они сжигаются и сливаются в водоемы, нанося тем самым значительный вред окружающей среде. В связи с этим использование новых связующих материалов на основе малотоксичных ТЛС в технологиях литейного производства позволит параллельно решить одну из важнейших задач предприятий целлюлозно-бумажной промышленности – максимальную их утилизацию.

Основным недостатком товарных лигносульфонатов, получаемых на ЦБК в виде жидких концентратов, является их высокая вязкость, недостаточная эластичность и низкая прочность образуемой ими пленки [4]. Поэтому в последние годы предпринимались попытки улучшения (стабилизации) свойств ТЛС путем их модификации. Однако предложенные модификаторы среди индивидуальных химических веществ незначительно повышают связующие свойства ТЛС, приводят к их удорожанию, поэтому целью данного исследования был поиск новых модификаторов среди кубовых остатков органического синтеза (КООС) различных химических производств. При этом круг исследуемых объектов ограничивался