

Сычев М. М.

Неорганические клеи. — 2-е изд., перераб. и доп. —
Л.: Химия, 1986. — 152 с., ил.

Рассмотрены физико-химические основы получения и применения неорганических клеев. Проанализирован и систематизирован большой экспериментальный материал. Изложение иллюстрируется многочисленными примерами.

Второе издание (1-е изд. вышло в 1974 г.) существенно переработано. Оно дополнено сведениями о новых марках клеев. Особое внимание уделено материалам на основе неорганических полимеров. Введена новая глава о применении неорганических клеев в технике

Предназначена для инженерно-технических и научных работников химической промышленности. Представляет интерес для специалистов, работающих в смежных областях. Полезна также студентам и преподавателям вузов.

Библиогр. 163 назв. Ил. 10. Табл. 38.

Рецензент — чл.-корр. АН УССР А. А. Пащенко.

Максим Максимович Сычев

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ КЛЕИ

Редактор *Л. Ф. Травина*
Переплет художника *Ю. Б. Осенчакова*
Техн. редактор *Л. Ю. Шукина*
Корректор *Л. В. Смолоковская*

ИБ № 1749

Сдано в набор 28.05.85. Подписано в печать 11.12.85. М-50536. Формат бумаги 60×90^{1/16}. Бумага тип. № 2. Гарнитура литературная. Высокая печать. Усл. печ. л. 9,5. Усл. кр.-отт. 9,75. Уч.-изд. л. 10,78. Тираж 17 000 экз. Зак. 615. Цена 60 коп. Изд. № 2320

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия», Ленинградское отделение. 191186, г. Ленинград, Д-186, Невский пр., 28.

Ленинградская типография № 2 головное предприятие ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 198052, г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	4
Глава 1. Физико-химические основы получения и применения неорганических клеев	5
Вяжущие свойства и типы неорганических клеев	5
Природа неорганических полимерных образований в растворах и физико-химические основы получения растворов неорганических полимеров	10
Состав и строение растворов, содержащих полимерные образования	24
Особенности адгезии неорганических клеев	38
Отвердевание клеев — растворов неорганических полимеров	51
Прогнозирование возможности получения новых неорганических клеев	58
Глава 2. Получение и свойства неорганических клеев	72
Фосфатные связи	72
Связки на основе солей алюминия, циркония, хрома	79
Связки на основе соединений щелочных металлов	93
Клей-золи	103
Другие неорганические связующие	106
Связки — насыщенные растворы кристаллогидратов	109
Твердые связки	114
Глава 3. Применение неорганических клеев	117
Особенности использования водных растворов неорганических полимеров в качестве клеев	117
Кислотоупорные материалы на основе неорганических клеев	122
Электроизоляционные клеи компаунды	124
Покрытия различного назначения и краски	127
Применение связок в качестве высокотемпературных клеев	135
Другие области применения неорганических клеев	140
Литература	150

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предыдущее издание включало рассмотрение получения и использования всей палитры неорганических связующих нестроительного назначения в современной технике. Однако клеям-цементам посвящен новый ряд монографий (Сычев М. М. Твердение цементов, Л., ЛТИ, 1981; Федоров Н. Ф. Введение в химию и технологию специальных вяжущих веществ, Л., ЛТИ, 1977; Копейкин В. А. Материалы на основе металлофосфатов, М., Химия, 1976), поэтому во втором издании мы сосредоточили внимание на клеящих свойствах водных растворов неорганических полимеров, обычно называемых в технике «связками».

Монография состоит из трех глав. Первая глава, посвященная физико-химическим основам получения и применения неорганических клеев, существенно дополнена по сравнению с предыдущим изданием. В нее включены новые разделы, касающиеся получения, структуры и строения растворов неорганических полимеров, и существенно расширены разделы по адгезии, прогнозированию и отверждению неорганических клеев. Это послужит, на наш взгляд, хорошей научной основой для разработки новых клеев или модифицирования их свойств в зависимости от конкретных требований. Кроме того, материал первой главы поможет более эффективно использовать уже известные клеи с учетом условий эксплуатации клеевого соединения или материала на его основе.

Во второй главе рассмотрены химико-технологические основы получения неорганических клеев и их свойства. Таким образом, книга затрагивает ряд вопросов материаловедческого характера.

В самостоятельную главу выделен материал, рассматривающий области и условия применения клеев на основе растворов неорганических полимеров. Это вызвано тем, что в настоящее время существенно расширились границы использования таких связующих. В главе приведены многочисленные примеры использования неорганических клеев в различных разделах техники.

Автор надеется, что теоретический материал по химии неорганических клеев будет способствовать более широкому их использованию в химической технологии, а разделы, посвященные новым связкам, расширят применение в технологии энергосберегающих процессов.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КЛЕЕВ

ВЯЖУЩИЕ СВОЙСТВА И ТИПЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КЛЕЕВ

Роль поверхности твердой фазы и свойств дисперсионной среды в связывании. Неорганические клеи являются одной из групп широкого класса неорганических связующих. Связующими называют составы, обладающие смачиванием, адгезией и способные к самопроизвольной конденсации (отвердеванию) при нормальных условиях или при изменении условий (нагревание, изменение рН, взаимодействие с отвердителем). Склеивая одинаковые или разнородные материалы или монолитизируя в материал порошкообразные, кусковые или волокнистые вещества, материалу в процессе изготовления можно придать форму готового изделия («литье», прессование, пластическое формование). Кроме того, неорганические клеи могут быть основой температуростойких электроизоляционных или защитных покрытий [1].

В органическом клее обычно выделяют растворитель и клеящее (связующее) вещество. В неорганических клеях отделять растворитель от связующего вещества нельзя, и поэтому правильнее говорить о клеящей (вяжущей) системе (иногда говорят о клеевой композиции).

Всякая поверхность характеризуется повышенным энергетическим потенциалом — наличием избыточной поверхностной энергии, в результате чего процессы на активных центрах поверхности протекают самопроизвольно — как малоактивные. Геометрия расположения и энергетические особенности центров не требуют больших значений энергии активации протекающих на них взаимодействий. На этом основаны многие каталитические и адсорбционные процессы. На этом же основаны явления в вяжущих системах: особенности поверхности твердого тела и его энергетический потенциал используются при смачивании, адгезии, протекании поверхностных реакций, обеспечивающих межзерновую, межкристаллитную конденсацию — образование клеевого шва, материала или покрытия.

Малоактивационность вяжущих процессов обусловлена также реакционностью второго компонента — жидкости, повышенный энергетический потенциал которой связан с тем, что жидкость можно рассматривать как своеобразное переходное состояние. Высокая подвижность структурных компонентов жидкости (молекул, атомов, ионов), большие коэффициенты диффузии позволяют более легко и просто реализовываться явлениям флуктуационной природы, к которым относятся реакции в растворе или реакции с участием жидкости, и в частности процессы конденсации в клее.

Набор реакционных жидкостей — от полярных молекулярных до ионных и металлических расплавов — позволяет использовать

рассматриваемый принцип при склеивании, пайке, получении материалов, причем связи, определяющие связывание, склеивание, включают водородные, координационные, ковалентные, металлические. В частности при использовании ионных расплавов (ионных жидкостей) получают керамические материалы, а, применяя расплавы легкоплавких металлов, осуществляют пайку. В этих случаях возможно не только участие «исходной» ионной или металлической связи, но и переход в результате поверхностных реакций к смешанной связи, включающей ковалентную составляющую.

Таким образом, при склеивании или получении материалов активно используется катализируемая межкристаллитная конденсация за счет поверхностных реакций, причем жидкая среда должна обладать высокой реакционной способностью, а процесс направлен в сторону образования поверхностных соединений с более сильными связями, чем в жидкости. В этом случае ведение процесса возможно при нормальных или относительно невысоких температурах (при использовании ионных или металлических расплавов).

Так как конденсация клея (вяжущего) протекает вследствие поверхностных реакций, катализируемых поверхностью, и наибольшей активностью обладают аморфизированные твердые тела, то в системе при образовании клеевого соединения или материалов необходима химическая генерация твердой фазы в высокодисперсном состоянии — клеящей (цементирующей) фазы, что облегчит конденсацию на межкристаллитном (межзерновом) уровне.

Действительно, специфика химических реакций в клеевых композициях приводит к выделению цементирующей фазы в аморфном высокодисперсном состоянии, что и активизирует процесс конденсации — отверждения клея.

Химия вяжущих систем, в том числе и клеев, — это химия концентрированных дисперсий, поскольку клей при отверждении часто переходит в дисперсию, твердая фаза которой имеет развитую поверхность. В таких системах жидкая фаза находится в особом состоянии. Так, в результате воздействия поверхностных полей твердой фазы диэлектрическая проницаемость воды падает до 2—10, и вода потеряет способность быть растворителем и диссоциировать (ионизировать) электролиты. Причем реакции в такой «пленочной» воде приводят к генерации новых фаз в высокодисперсном и аморфизированном состоянии. Следовательно, реакции в концентрированных дисперсиях способствуют получению веществ с развитой поверхностью (химическое диспергирование) и высокой активностью, что и вызывает высокую активность и клеящую способность. При использовании клеев часто конденсация заканчивается стеклованием, но и этот процесс протекает с участием воды в особом состоянии — структурированном, и структурированное состояние клея предшествует стеклованию.

Связующие свойства гидратов, являющихся в вяжущих системах адгезионными и цементирующими фазами,— это результат ненасыщенности связей между структурными элементами безводного соединения и его гидрата. Причем способность к гидратообразованию и связующие (вяжущие) свойства определяются характером химической связи в соединении, геометрией и типом структуры, так как эти факторы определяют степень ненасыщенности связей в соединении [2].

Формирование межзерновых (межкристаллитных) контактов в вяжущих системах может быть связано с проявлением координационных и водородных связей, что характерно для соединений с ненасыщенной ионной или смешанной ионно-ковалентной связями. При преобладании насыщенной ковалентной связи образование контактов и отвердевание возможно вследствие поликонденсации, что характерно для клеев. Так как изменение типа связи в ряду ионная \rightarrow смешанная \rightarrow ковалентная сопровождается изменением координационного числа Кч, должна быть корреляция между Кч твердой фазы и схемой проявления вяжущих свойств (цементы или связки).

Электронная гибридизация, приводящая к образованию линейных и плоских молекул, способствует образованию вязких растворов — связок. Тетра- и октаэдрические конфигурации исходной фазы приводят к реализации цементной схемы.

Действительно, четко выявляется отличие в природе химической связи и структуры соединений, способных образовывать вяжущие дисперсии и связки. Связки чаще образуют соединения с преобразованием насыщенной ковалентной связи ($Kч = 2 \div 3$) и соединения (фосфаты, растворимые стекла) со смешанной связью ($Kч = 4$). Для таких систем отвердевание связано преимущественно с поликонденсацией, которая может привести к стеклованию или сначала к выделению фазы в виде коллоидных частиц, а затем уже к межзерновой (межчастичной) конденсации. Соединения со смешанной связью с $Kч = 4 \div 6$ являются ненасыщенными, способными образовывать кристаллогидраты и поэтому являющиеся основой вяжущих дисперсий с химическим связыванием воды. Соединения со смешанной ионно-ковалентной или ионной связью ($Kч > 6$) насыщены и поэтому не формируют вяжущих систем (рис. 1).

Наличие ненасыщенности ковалентной составляющей связи приводит к возникновению полимерного состояния системы или формированию вязких расплавов стекла под воздействием темпера-

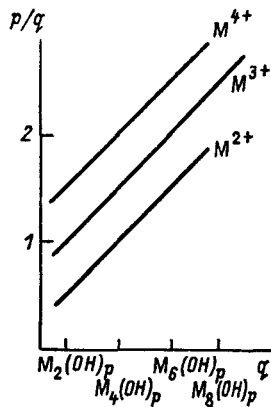


Рис. 1. Связь гидроксильных чисел p/q с числом атомов металла q в гидроксокомплексе.

туры, а в водных системах — к образованию вязких растворов неорганических полимеров. В водных вяжущих системах проявление ненасыщенности связано как с ковалентной составляющей связи, так и с гидролитическими явлениями и наличием разорванных водородных связей в структуре воды, приводящим к ассоциации, полимеризации, структурированию и образованию вязких растворов неорганических полимеров.

Систематизация вяжущих систем. По агрегатному состоянию неорганические клеи делят на следующие группы:

1. Твердые клеи-порошки, при использовании которых порошок сначала плавится, а затем отвердевает (сера, припой).

2. Связки — концентрированные водные растворы неорганических полимеров.

3. Клеи-дисперсные системы.

Клеи-дисперсные системы разделяют на клеи-цементы (с химическим воздействием порошка и жидкости затворения) и клеи-пасты (без химического взаимодействия), называемые клеями высыхания (например, суспензии глины, литейные керамические шликеры).

Для всех этих систем характерно повышение степени конденсации: расплав, раствор, дисперсия → твердый материал.

В ряде случаев формально трудно разделить связки и цементы, поскольку часто при использовании в качестве клеев водных растворов неорганических полимеров их смешивают с отвердителем или наполнителем для регулирования свойств клеевого шва (клеевые композиции). В этом случае исходная клеевая композиция, хотя и на основе растворов неорганических полимеров, уже является дисперсной системой. Более того, возможны цементные системы, в которых в качестве жидкости затворения используют растворы неорганических полимеров.

У неорганических связок конденсация на молекулярном уровне только приближает систему к состоянию, при котором происходит отвердевание. При этом возможны два варианта — стеклование связки или ее переход в промежуточное двухфазное состояние — дисперсию. Отвердевание неорганических клеев всех типов протекает в результате конденсации в дисперсной системе на макроуровне — межчастичной конденсации (агрегация дисперсных частиц), механизм которой будет рассмотрен ниже.

Особую группу вяжущих составляют системы, в которых конденсация связана с полимеризационными и ассоциативными процессами, — это концентрированные растворы неорганических полимеров (связки): раствор полимера ^{полимеризация} дисперсия ^{полимеризация} твердое (стекло); раствор полимера ^{поликонденсация} → твердое (стекло). На этом основано получение неорганических клеев, а также возможность получения неорганических стекол из растворов.

Вяжущие можно систематизировать также с учетом повышения степени конденсации: простые жидкости + наполнитель (суспензия) → растворы электролитов + напол-

нитель \rightarrow растворы неорганических полимеров (связки) \rightarrow \rightarrow связки-золи \rightarrow связки-гели \rightarrow вяжущие типа Т+Ж без химического взаимодействия (системы высуха ия) \rightarrow вяжущие дисперсии типа Т+Ж с химическим взаимодействием (цементы) \rightarrow твердые связки (стеклоцементы — дисперсии Т+Г) \rightarrow расплавы. Такая систематика полезна при поиске методов решений конкретных задач материаловедения, а также показывает возможности использования связующих.

Типы клеев. Можно выделить следующий ряд: ассоциированные жидкости \rightarrow растворы ассоциатов и полимеров \rightarrow \rightarrow золи \rightarrow гели. В каждой из этих групп имеются жидкости или растворы, обладающие клеящими свойствами. К жидкостям с невысокой степенью полимерности относятся вода, жидкий аммиак или фтороводород, являющиеся конденсированными формами. При чем первой жидкостью-клеем была молекулярная жидкость невысокой степени полимерности (ассоциаты) — вода. Использование воды как клея имеет тысячелетнюю историю (безобжиговый глиняный кирпич).

Неорганические связки — это вязкие концентрированные растворы неорганических полимеров. Такие растворы неустойчивы. При воздействии внешних факторов они конденсируются с выделением из раствора твердой фазы (золи, гели) или в результате сшивки превращаются в студни. В растворах полимеров при концентрации 0,5 г вещества на 100 мл воды происходит образование ассоциатов. Поэтому вязкость даже разбавленных растворов полимеров с высокой молекулярной массой в 10—20 раз больше вязкости растворителя. Вяжущими свойствами обладают растворы, способные легко увеличивать степень конденсации растворенного вещества, причем последнее в конденсированном состоянии должно включать молекулы полярного растворителя или содержать полярные группы — условия адгезии и возможности межзерновой конденсации. К факторам, приводящим к повышению степени конденсации в растворе, относятся: температура, изменение рН раствора, введение в раствор ионов, способствующих сшивке (отвердители), воздействие поверхностных реакций с наполнителем.

Обычно выделяют три группы: а) кислые, в которых формирование полимерных образований происходит в результате гидролитической полимеризации; б) щелочные, в которых полимерные анионы образуются вследствие поликонденсации; в) нейтральные.

Если в насыщенном растворе создавать условия для пересыщения не химическим путем (не путем синтеза малорастворимого гидрата), а физическим, можно представить еще несколько вариантов связок. Так, можно предположить, что насыщенный раствор соли — кристаллогидрата будет связкой, поскольку при смешивании такой связки с порошком наполнителя вследствие адсорбции порошком растворителя (воды) будет обеспечиваться пересыщение; далее из такого раствора выпадет гидрат — систе-

ма станет способной к взаимодействию на агрегативном уровне и отвердевает. Кристаллизация будет облегчаться также тем, что пленочная вода, сорбированная порошком (наполнителем), имеет низкие значения диэлектрической проницаемости и поэтому пониженную растворяющую способность.

Если один из компонентов смешанного (водного) растворителя будет летучим, то насыщенные растворы солей в таком смешанном растворителе также, видимо, могут быть использованы в виде связок: естественное испарение одного из компонентов растворителя будет приводить к превращению раствора в дисперсную систему, где дисперсная фаза — гидрат.

Растворимые кристаллогидраты часто плавятся в собственной кристаллизационной воде. Это можно использовать, применяя порошки таких кристаллогидратов, как своеобразные «твердые связки». Если такой порошок смешать с другим порошком, который нужно превратить в материал, или суспензией такого порошка смазать склеиваемые поверхности, то, нагрев систему до температуры плавления кристаллогидрата и затем охладив ее, получим склеивание-связывание.

Таким образом, следует рассмотреть следующие типы связок:

А. Пересыщенные водные растворы солей, склонных к ассоциации (конденсации).

Б. Насыщенные растворы гидратов: а) в воде; б) в летучих полярных растворителях (в частности, в смешанных водных).

В. Растворы двух взаимодействующих веществ с замедленным выделением образующейся малорастворимой фазы — гидрата.

Г. Порошки кристаллогидратов, плавящиеся в кристаллизационной воде — «твердые связки» (плавление-кристаллизация).

ПРИРОДА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ В РАСТВОРАХ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ РАСТВОРОВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Природа связок. Неорганические клей-связки занимают промежуточное положение между истинными и коллоидными растворами, в большей степени приближаясь к коллоидным. В качестве связок используют золи. Связки — это особые структурированные растворы, в которых в структурировании участвуют растворитель (вода), растворенные частицы (от мономеров до макромолекул) и некоторое количество дисперсной фазы, выделившейся из раствора в процессе конденсации (полимеризации) части растворенного вещества. Таким образом, связки представляют собой растворы от близких к истинным до растворов, являющихся предгелевым, предзародышевым состоянием или сочетающим предзародышевое состояние с наличием уже выделившейся из раствора дисперсной фазы.

Клей-связки являются своеобразными микрогетерогенными системами, содержащими в равновесии с мономерами полимер-

ные по катиону или аниону частицы, ассоциаты таких частиц. Прочно связанные в результате водородных, донорно-акцепторных, ион-дипольных и диполь-дипольных взаимодействий, эти частицы образуют [3] микрогели — своеобразные зародыши коллоидных частиц. Такие группировки, в свою очередь, связаны водородными связями с остальной частью дисперсионной среды, вследствие чего образуются вязкие жидкости. Основные свойства этих своеобразных «полуколлоидных» растворов определяются наличием предколлоидных образований и их взаимодействием со средой.

Например, полифосфаты при растворении распадаются на мономерные катионы и высокомолекулярные анионы, которые, гидролизуясь, расщепляются. При достижении высокой концентрации раствора возникают ассоциаты высокомолекулярных анионных частиц, находящихся в равновесии с мономерами (катионными и анионными) и полимерными анионами. Посредством водородных связей эти частицы взаимодействуют с растворителем. В результате возникают вязкие метастабильные растворы, занимающие промежуточное положение между истинными и коллоидными. Вследствие изменения рН, концентрации (сушка) или воздействия температуры такие растворы-связки превращаются сначала в коллоидные — происходит выделение цементирующей фазы в аморфном состоянии. Участие этой фазы в следующей ступени межзерновой конденсации приводит к отвердеванию. Движущей силой процесса межзерновой конденсации является избыточная поверхностная энергия цементирующей фазы, обладающей высокой удельной поверхностью. Способствует межзерновой конденсации метастабильность аморфного состояния. Обычно конденсация на первом этапе реализуется путем поликонденсации. В ряде случаев образование коллоидных частиц не происходит, и система при изменении условий стеклется. Таким образом, отвердевание связок может заканчиваться стеклованием.

Аналогичная картина наблюдается и при растворении силикатов и алюминатов щелочных металлов, в концентрированных растворах которых существует смесь анионов различной степени конденсации и полимеризации, находящихся в равновесии с мономерами. В процессе участвует и растворитель [4].

Клеи на основе неорганических полимеров можно получить также, используя реакцию полимеризации при растворении — формирование полимерных катионных образований путем гидролитической полимеризации.

Высокая вязкость водных растворов фосфатов поливалентных металлов, в частности алюмофосфатов, обусловлена интенсивной ассоциацией катионов и анионов в растворе вследствие их высоких зарядов, а также ковалентной составляющей связи (π -связи) в тетраэдрах PO_4^{3-} (например, взаимодействие иона водорода с анионом PO_4^{3-} является ионной ассоциацией с участием ковалентной связи).

Образование полимеров возможно в результате: а) поликонденсации — синтеза полимера с выделением низкомолекулярных продуктов реакции б) полимеризации — объединения мономеров без выделения низкомолекулярных продуктов; в) поликоординации (для неорганических или металлорганических соединений), при которой молекула образуется путем координирования ионами металла двух бифункциональных молекул.

Трехмерная структура может дотраиваться и разветвляться, образуя микромолекулярный блок — огромную макромолекулу («полимероид» [5]). При поликонденсации полимероиды получают более неоднородными по строению сетки, чем при полимеризации.

Особую группу составляют полиэлектролиты (поликислоты, полиоснования, полиамфолиты), включающие и кислотную, и основную группы. Полиэлектролиты образуют полимерное тело, причем функциональные группы могут быть введены в состав полимерного тела или при синтезе, или впоследствии дополнительными реакциями (сульфирование, аммонирование, фосфатирование).

Макромолекулы могут образовывать истинные молекулярные растворы. При этом растворение высокомолекулярных веществ происходит самопроизвольно, и их растворы термодинамически устойчивы. Однако растворы полимеров близки по свойствам к коллоидным растворам, так как размеры макромолекулы сравнимы с коллоидными частицами [5].

Растворение полимеров — своеобразный процесс, поэтому следует ознакомиться с некоторыми его особенностями. Ковалентные связи, которыми соединены макромолекулы в полимере (сшитые полимеры), менее полярны, чем ионные, и следовательно, более устойчивы к действию воды. При растворении полимерных тел происходит разрушение решетки, и в результате образуются не ионы, а крупные осколки макромолекул. Полимеры-полиэлектролиты, например силикат-глыба, взаимодействуют с водой только в «жестких» условиях (гидротермальное растворение). При этом концевые и функциональные группы могут диссоциировать.

Однако набуханию и растворению препятствует электростатическое взаимодействие молекул. Двух- (Ca , Mg) и поливалентные катионы в цепных и слоистых силикатах ограничивают набухание, а одновалентные ионы (Li , Na) обеспечивают их растворение.

Неорганические клеи можно получать, растворяя полимерные соединения, такие, как SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , имеющие разветвленную структуру. При этом для разрушения связей между молекулами используют активный растворитель — щелочь. Таким образом, трехмерные структуры переводят в линейные и получают растворы, содержащие полимерные анионные образования и мономерные катионы. Превращение двух- и трехмерного полимера в линейный при взаимодействии с координирующим анионом протекает как реакция дегидратационной полимеризации.

Поскольку неорганические полимеры — соединения, в которых ковалентная составляющая существенная, то полярности воды недостаточно и она как растворитель мало эффективна. Поэтому используют главным образом кислые или щелочные растворители, приводящие к разрыву связей М — О за счет протонизации.

Образование полимерной структуры в жидкостях возможно также на основе кооперативных явлений, например кооперативного характера водородных связей. Такие явления играют определенную роль в формировании вязких свойств фосфорной кислоты и связок на ее основе.

Если растворитель вязкий (растворы фосфорной кислоты или щелочей), то в результате кинетической специфики время жизни ассоциатов должно существенно повыситься. Таким образом, применение вязких жидких сред — существенный компонент формирования клеев-связок. В этом случае связки можно формировать не только из соединений, являющихся неорганическими полимерами или полимеризующихся при растворении, но и из соединений, склонных давать при растворении ассоциаты.

Полифосфорные кислоты содержат линейные макромолекулы — цепи фосфатных тетраэдров в сочетании с низкомолекулярными циклическими три-, тетра- и гексаметафосфатами. Все эти образования соединены водородными связями в единую систему — вязкую жидкость, которую можно рассматривать как своеобразную связку. Вводя в такую структурированную жидкость катионный компонент или растворяя в ней оксиды и гидроксиды, можно получать неорганические клеи.

Особенности получения связки. Концентрированные вязкие растворы неорганических полимеров, пригодные для использования в качестве клеев, можно получать растворением:

1) твердых полимеров или химически малоустойчивых стекол (к сожалению, последний способ пока слабо используется). Возможны варианты: а) растворение природных или синтетических полимеров — кварца или аэросила в щелочах; б) растворение полиэлектролитов, например силикат-глыбы;

2) веществ, склонных к полимеризации; полимеризация возможна по катиону (кислые связки) или аниону (щелочные связки);

3) оксидов, гидроксидов или солей в ассоциированных жидкостях (например, в фосфорной кислоте) с образованием в результате реакций кислотно-основного взаимодействия растворов кислых фосфатов в фосфорной кислоте; одним из вариантов такого процесса является реализация окислительно-восстановительных реакций, например растворение металла в кислоте [6].

Для элементов с различной степенью окисления возможно образование как катионных многоядерных гидроксокомплексов (низшие ступени окисления), так и анионных. Реализация полимеризационных процессов с участием окислительно-восстановительных реакций позволяет получать неорганические смолы [6].

Кроме того, в качестве клеев, составляющих особую группу, можно использовать неорганические концентрированные растворы кристаллогидратов, содержащие ассоциаты и предзародышевые группировки и являющиеся структурированными растворами. Возможны два варианта: а) растворение кристаллогидратов до концентраций, близких к насыщению; б) растворение многоводных гидратов в собственной кристаллизационной воде.

Интересна также группа неорганических клеев, получаемая растворением водорастворимых неорганических смол. В этом случае возможно доводить систему до меньшей степени полимеризации и сразу получать клей. Таким образом, эта группа тесно смыкается с системами, которые превращаются в клей путем реакционной полимеризации.

Чтобы получить клей, необходимо обеспечить не только протекание процессов полимеризации в растворе, но и достижение нужной концентрации раствора. Поэтому необходимо пользоваться хорошо растворимыми солями.

Для того чтобы клей был водостойким, необходимо, чтобы цементирующие фазы были нерастворимы. Следовательно, должен быть механизм, переводящий хорошо растворимые соединения в нерастворимые. Это достигается:

а) введением в систему отвердителя — умеренно растворимого соединения, поставляющего в систему ион, который с полимерными образованиями формирует нерастворимые соединения (например: раствор щелочных силикатов $+Ca^{2+} \rightarrow$ нерастворимые гидросиликаты кальция); растворы щелочных алюминатов и силикатов растворимы, но при определенных условиях могут создавать нерастворимые щелочные алюмосиликаты;

б) переводом кислых растворимых солей в средние (рН, Δt);

в) повышением с пени полимерности путем изменения рН, Δt (поликонденсация), степени окисления компонентов связки (например, SrO_3);

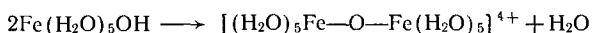
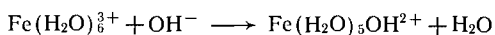
г) увеличением степени конденсации за счет более глубокого гидролиза — переход гидросококомплексов в нерастворимые гидроксиды вследствие изменения рН. Такие гидроксиды состоят из отдельных частиц, связанных мостиковыми водородными связями, и являются аморфной, студенистой массой. Аморфные гидроксиды склонны к упорядочению, в результате которого образуются более стабильные фазы, включая кристаллические [7].

Полимеризация по катиону. Выявление полимеризации гидросококомплексов привело к формированию нового раздела координационной химии — химии неорганических гидросополимеров, которые характерны [10] для большинства гидратированных ионов металлов за исключением щелочных и Ca, Sr, Ba. Это открывает широкие перспективы для поиска и разработки новых неорганических клеев. Поскольку гидросополимеры различных металлов отличаются по форме, структуре, заряду, клеи на их основе могут иметь широкую гамму свойств. При этом

надо иметь в виду, что существуют ограничения, которые суживают возможности получения клеев — это растворимость (нужны концентрированные растворы) и склонность к формированию аморфизированных высокодисперсных фаз при отверждении (клеящие свойства более высокие у аморфных фаз чем у кристаллизованных). Следует стремиться к составам, из которых при отвердевании выделяют труднорастворимые соединения; это будет повышать и водоустойчивость клеев.

Гидрохсокомплексы образуются из аквакомплексов в результате реакции кислотно-основного равновесия при удалении протона из внутренней сферы комплексного иона. При таком подходе гидрохсокомплексы являются слабыми кислотами. Гидрохсокомплексы склонны к оляции: $2\text{MОН} \longrightarrow \text{MOM} + \text{H}_2\text{O}$. Атом кислорода между двумя атомами металла М может быть протонирован, вследствие чего образуется гидрохсо-мостик. Два металла могут быть связаны несколькими мостиками. Такая полимеризация приводит в итоге к образованию нерастворимого соединения.

Полимеры из катионов образуются при обработке гидратированных катионов основаниями [11]



При нейтрализации димера $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}]^{3+} + \text{H}^+$ возможна дальнейшая конденсация с образованием тримеров, тетрамеров и т. д. При росте полимера до размеров, когда его положительный заряд становится диффузным и появляется возможность осаждения, образуются гидратированные оксиды ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Они и являются конечным продуктом.

Структурными единицами полимерных оксидов являются тетраэдры или октаэдры, часто с двумя кислородными мостиками между каждой парой атомов металла.

Поскольку одним из механизмов образования неорганических полимеров является гидролиз аквакомплексов, то такой процесс должен активироваться ионами металлов. В этом случае введением лигандов, образующих π -связи, можно активировать полимеризацию [12].

Анализ явлений гидролиза ионов металлов лежит в основе гидролитической полимеризации и получения широкой группы неорганических клеев.

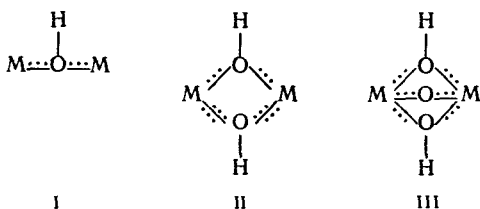
Гидролиз связан с деформацией молекул воды, контактирующих с ионами растворенных электролитов, а также с состоянием молекул воды вне гидратных сфер.

Гидролизированные ионы металла оказываются способными к образованию поляридных комплексов через ОН-мостики. Поляризующую способность иона можно оценить ионным потенциалом — отношением степени окисления (зарядом) к радиусу катиона. Ослабление связи О — Н можно также оценить по изменению рас-

стояния O — H или по значениям эффективных зарядов на кислороде и водороде в координированной молекуле воды. Лилич [10, с. 76 — 84] обращает внимание на важную роль при гидролизе такого параметра, как характер связи Э—O, определяемом положением элемента Э в периодической системе, а также отмечает существенное влияние энтропии в образовании гидроксокомплексов и незначительное — энтальпии.

Бурков [10] подчеркивает, что для металлов, ионы которых подвержены гидролитической полимеризации, формы многоядерных комплексов у различных катионов схожи, причем, видимо, образование сложных форм всегда проходит через стадию димеризации. В зависимости от заряда иона формы димеров различаются: $M^{2+}—M_2(OH)^{3+}$, $M^{3+}—M_2(OH)_2^{4+}$, $M^{4+}—M_2(OH)_3^{5+}$. Форма $M_2(OH)_2^{4+}$ характерна для *p*-, *d*-, *f*-элементов (Al^{3+} , Fe^{3+} , Nd^{3+}), т. е. не зависит от электронного строения, а связана с зарядом, форма $M_2(OH)^{3+}$ — для *s*-, *p*-, *d*-элементов (Mg^{2+} , Pb^{2+} , Nd^{2+}).

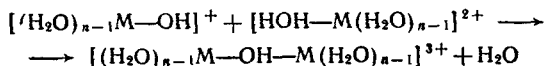
Образование димеров посредством OH-мостиков связано с донорной способностью кислорода (sp^3 -гибридизация). Поэтому возможны группировки:



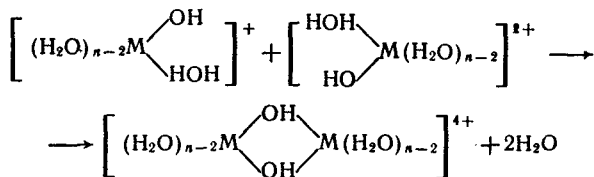
Наиболее устойчива группировка II, хотя для ряда элементов обнаружены и другие формы [$Cu(OH)_2^{2+}$, $CuOH^{3+}$, $Be_2(OH)_2^{2+}$, $BeOH^{3+}$].

Конденсация и образование двухядерных комплексов протекают по следующим схемам:

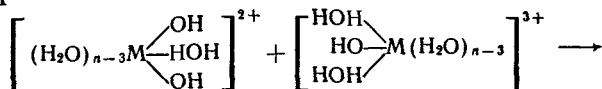
для M^{2+}

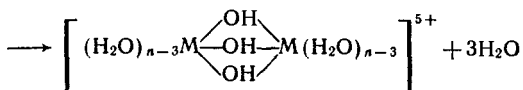


для M^{3+}



для M^{4+}

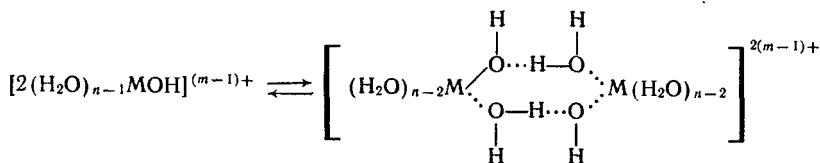




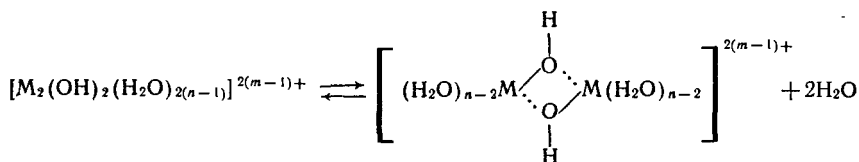
Для катионов M^{3+} в растворе существуют также полиядерные комплексы $\text{M}_4(\text{OH})_6^{6+}$ и $\text{M}_6(\text{OH})_{12}^{6+}$, для катионов M^{4+} — $\text{M}_4(\text{OH})_8^{8+}$ и $\text{M}_6(\text{OH})_{15}^{9+}$. Следовательно, более вязкие растворы легче получить, растворяя соли, катионы которых склонны к гидролитической полимеризации и имеют высокий заряд. Правда, при этом следует учитывать и второе необходимое условие — наличие хорошей растворимости исходных солей. Поскольку хорошей растворимостью обладают нитраты и хлориды, обычно ими и пользуются.

Бурков [10] обращает внимание на то, что заряд иона определяет форму образующихся при гидратации и гидролизе катионов, так как даже для одного элемента в разных валентных состояниях формы различны: $\text{Fe}^{2+} — \text{Fe}_2\text{OH}^{3+}$, $\text{Fe}^{3+} — \text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$. Устойчивы только те полимерные комплексы, у которых определенное отношение числа гидроксильных групп к числу атомов металлов p/q (гидроксильное число) — рис. 1. Связано это с тем, что системы стремятся к постоянному отношению числа отрицательно заряженных групп на единицу заряда металла — правило зарядовой устойчивости.

Формирование полиядерных гидроксокомплексов обусловлено [13, с. 65—93] особыми свойствами центрального иона и гидроксильной группы — высокой донорной способностью кислорода и возможностью для него sp^3 -гибридизации. Считают [11, с. 96], что образование димера происходит за счет водородной связи:



Димер в результате дегидратации может вызывать образование оловых соединений:



Последующая протолитическая диссоциация координирующих ион металла молекул воды приводит к формированию более сложных полимерных частиц. В растворе появляются полиядерные образования, рост которых вызывает формирование предзародышей, а затем и частиц коллоидных размеров. Эти процессы рассмотрены в работе [10, с. 68].

Если принять тетраэдрическую конфигурацию ОН-иона, возможно представить образование следующих полиядерных гидросокомплексов: 1) два иона металла соединены одним, двумя и тремя ОН-мостиками (M_2OH_1 , M_2OH_2 , M_2OH_3); 2) три или четыре иона металла соединены двумя ОН-мостиками (M_3OH_2 , M_4OH_2). Для первой группы имеется общее ребро, для второй — общая грань [10, с. 57].

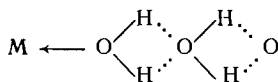
Для образования таких структур необходимо, чтобы у металла были гибридные орбитали, соответствующие структуре на основе четырехчленного цикла. Моногидроксосоединения образуют все металлы при низких концентрациях. Наиболее распространены полиядерные комплексы типа M_2OH_2 (M — переходные металлы). Форма M_2OH_1 образуется в сочетании с M_2OH_2 . Значительное распространение имеют олигомеры типа $(MOH)_n$ и $M_n(OH)_{2n}$, реже образуются тримеры. К сожалению, пока не ясно, к каким формам следует стремиться при получении неорганических клеев — к олигомерам или димерам и тримерам.

Обычно в растворе присутствуют моно- и полимерные формы. Равновесие мономер $M(OH)_n$ — полимер зависит от рН и при росте рН сдвигается в сторону мономера. Таким образом, свойства клеев, полученных гидролитической полимеризацией катионов, — вязкость, структурирование, содержание полимерных форм — можно регулировать, изменяя концентрацию раствора или рН.

В работе [14, 15] методами квантовой химии в сочетании с методами статической физики и молекулярной динамики исследована электронная структура растворов электролитов. Для расчетов использованы модельные системы, представляющие собой элементарные структурные единицы жидкой фазы. Обычно модельными системами служат моногидраты ионов металлов, комплексы типа $M^{m+}(H_2O)_n$ ($n < 10$), димер воды. В данной же работе рассмотрен реакционно активный участок комплекса — связь OH^* и водородная связь $OH^* \cdots OH_2$ (где H^* — уходящий протон; OH_2 — внешнесферная молекула воды).

Взаимодействие металл — вода в исследованных модельных комплексах изменяется от чисто электростатического (K^+ , Ca^{2+}) до донорно-акцепторного с существенным переносом электронной плотности на орбитали иона металла (Cu^{2+} , Zn^{2+}). В табл. 1 приведены расчетные данные.

Исходя из данных табл. 1 следует ожидать, что перенос заряда на Si^{4+} будет еще более интенсивным. Координация иона металла молекулами воды существенно сказывается на водородной связи в димере воды $OH_2 \cdots OH_2$, в несколько раз увеличивая энергию ее разрыва. Следовательно, при склеивании контакты типа



будут иметь прочность, в несколько раз превышающую прочность водородной связи.

ТАБЛИЦА 1. Характеристики фрагментов комплексов

Система	Энергия связи, кДж/моль		Изменение заряда при координации		
	$M^{m+}-OH_2$	$M^{m+}OH_2 \cdots OH_2$	M^{m+}	$(OH_2)_A$	$(OH_2)_B$
$OH_2 \cdots OH_2$	—	28	—	-0,015	0,015
Li^+-OH_2	181	—	-0,011	0,011	—
$Li^+-OH_2 \cdots OH_2$	236	82	-0,012	0,015	0,027
$Be^{2+}-OH_2$	785	—	-0,087	0,087	—
$Be^{2+}-OH_2 \cdots OH_2$	707	159	-0,095	0,042	0,053
K^+-OH_2	91	—	-0,001	0,001	—
$K^+-OH_2 \cdots OH_2$	337	64	-0,005	-0,018	0,022
$Al^{3+}-OH_2$	770	—	-0,264	0,264	—

В табл. 2 приведены значения энергии ковалентной связи $M-O$ ($E_{M-O}^{ков}$) для комплексов $M^{m+}-OH_2$.

ТАБЛИЦА 2. Энергетические характеристики фрагментов комплексов

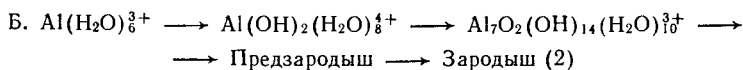
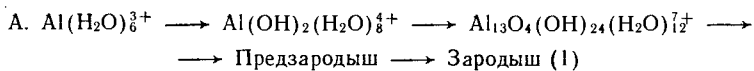
Ион	n	$E_{M-O}^{ков}$, эВ		
		$M^{m+}-OH_2$	$M^{m+}OH_2 \cdots OH_2$	$M^{m+}(OH_2)_n \cdots OH_2$
Li^+	4	3,91	4,06	3,57
Na^+	6	2,29	2,36	1,98
K^+	6	0,55	0,56	0,52
Cu^{2+}	2	5,44	5,64	5,27
Be^{2+}	4	11,17	12,12	8,81
Mg^{2+}	6	5,73	6,19	4,24
Ca^{2+}	6	2,02	2,15	1,65
Zn^{2+}	6	12,48	13,07	7,80
Al^{3+}	6	11,08	12,36	7,15

При координации металла водой перенос электронной плотности на ион металла не очень значителен (около 0,01—0,02 единицы заряда электрона). При образовании водородной связи с последующей молекулой воды $M^{m+}-OH_2 \cdots OH_2$ этот перенос немного усиливается (на 0,001—0,01 единицы заряда электрона). Однако внутри подсистемы $OH_2 \cdots OH_2$ происходит заметный перенос заряда с внешнесферной молекулы H_2O на молекулу воды, связанную с металлом.

Координация иона и образование водородной связи существенно снижают энергию разрыва связи $OH^*(E)$.

При координации димера воды прочность водородной связи с 25 кДж/моль возрастает до 63—84 для M^+ , до 126—210 для M^{2+} и до 335 кДж/моль для M^{3+} [10 с. 10].

Направление процесса поликонденсации определяется не только концентрацией иона металла и рН среды, но и природой аниона исходной соли. Например, для растворов, содержащих Al^{3+} , возможны следующие пути образования гидроксокомплексов:



Вариант А реализуется в разбавленных растворах нитратов и хлоридов через «тупиковую» форму Al_{13} . В концентрированных растворах «тупиковой» формой является Al_7 [16]. Влияние аниона на процесс следует учитывать, разрабатывая новые клеи.

Полиядерные комплексы образуются не только с ОН-группами, но и с лигандами, роль которых выполняют галогенид-ионы (для металлов Mo, Nb, Ta), ацетат-ионы (Fe, Cr, K), карбоксильная группа (ЭДТА). Возможны также смешанные полиядерные образования, в которых мостиками служат ацетат- и гидроксид-ионы (Fe^{3+} , Cr^{3+}) [10, с. 57]. Так, исследования комплексообразования иона железа с ацетат-ионом показали, что при увеличении концентрации ионов железа гидролиз протекает при более низких рН (в более кислой среде), причем образуются полимерные формы $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, сочетающиеся с $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ и $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$. Аналогичная картина наблюдается и для системы $\text{Fe}^{3+} - \text{CH}_3\text{COOH}$. К сожалению, эта группа растворов полимеров не обследована в качестве клеев. Исключение составляют клеи, полученные автором с сотрудниками [17] на основе полимеров, содержащих ацетат-ион.

Широкие возможности имеются для получения смешанных органо-неорганических полимерных образований в водных растворах при использовании гидроксид- или азотсодержащих лигандов и полидентатных лигандов. Это должно быть новой главой в химии и технологии клеевых систем. Причем можно ожидать, что клеи на такой основе будут сочетать преимущества органических и неорганических клеев.

Лигандами при образовании смешанных гидроксокомплексов могут быть как нейтральные молекулы, так и анионы кислот [10, с. 96]. Если анион принадлежит сильной кислоте, гидролиз и комплексообразование будут конкурирующими процессами.

Если используют одноосновные алифатические кислоты, смешанные комплексы с участием ОН-групп образуются в виде двух- и трехъядерных, причем их устойчивость возрастает с ростом температуры [10, с. 96].

Повышению концентрации димера, являющегося основой образования более сложных полимерных частиц, способствует увеличение рН, температуры и ионной силы.

По данным Давыдова [10, с. 34] на характер полиядерных комплексов при полимеризации ионов металлов в растворах существенное влияние оказывает рН раствора. Так, для $\text{Pu}(\text{IV})$ при $\text{pH}=1,5$ образуются димеры, а при $\text{pH}=2$ — тримеры.

Бурков показал [10], что изменение вязкости неорганических полимеров при различных рН и температуре связано с образовани-

ем различных форм гидроксокомплексов в растворах. Изменяя рН и температуру, можно влиять на вязкость клея.

По данным Буркова [10], исследовавшего растворы, содержащие ионы Cu^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , изменение форм полиядерных комплексов вплоть до 150°C не происходит, но изменяются их концентрационные соотношения.

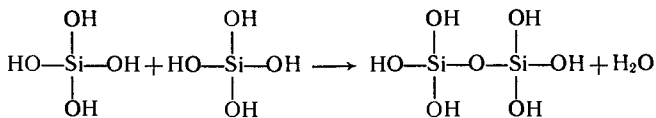
Замена аниона соли также сказывается на формах гидроксокомплексов и константах гидролиза. Изменение форм вызвано взаимодействием анионов с ионами металла (конкурирующее комплексообразование) или с растворителем. Так, сульфат-ион, образуя комплексы с ионом никеля, уменьшает степень полимеризации. Следовательно, меняя исходную соль (хлорид, нитрат, сульфат), можно получить различающиеся по вязкости и адгезионным свойствам клеи.

Полимеризация по аниону. Наиболее полная информация имеется о растворах щелочных силикатов, хотя в качестве связок используют и растворы полифосфатов, и щелочных алюминатов.

Наличие у кремния свободных *d*-орбиталей и повышенные из-за этого электроноакцепторные свойства кремния определяют способность соединений кремния к полимеризации; известны полимеры: $(\text{SiH}_2)_n$, $(\text{R}_2\text{SiO})_n$, $(\text{SiO}_2)_n$ [19]. В полимере (SiO_2) имеется по два неспаренных электрона у кремния и по одному — у атомов кислорода. Электроны атомов кислорода в мономере SiO_2 спариваются с неспаренными электронами соседних молекул SiO_2 , что и определяет образование полимера.

Способность соединений кремния полимеризоваться обусловлена тем, что кремний не может образовывать двойные σ — π -связи с элементами второго периода, видимо, из-за слишком большого размера атома Si, препятствующего эффективному перекрыванию $2p$ — $3p$ -орбиталей (например, CO_2 — мономер с двойной связью; $(\text{SiO}_2)_n$ — полимер без двойных связей).

Мономеры ортокремниевой кислоты содержат кремнекислородный тетраэдр. В реакциях конденсации тетраэдры соединяются вершинами:



Процесс продолжается в сторону удлинения, разветвления и циклизации кремнекислородных цепей. Конденсация быстро развивается, и формирующиеся макромолекулы приводят к увеличению вязкости раствора [20]. Укрупнение макромолекул и связывание их поверхности с молекулами воды водородными и донорно-акцепторными связями способствует образованию своеобразных микрогетерогенных вязких систем.

По Матвееву [21] растворимые стекла при богатом содержании R_2O состоят из цепочечных или слоистых образований, при малом содержании R_2O — представляют собой сетки. Стекла,

содержащие цепочечные и слоистые образования, способны набухать и растворяться в гидротермальных условиях.

По данным [4, 22] полимерные ионы в растворах щелочных силикатов включают повторяющиеся группировки из ионов типа $[\text{Si}_m(\text{OH})_{3-m}^-]_n$, где n от 1 до 8, причем значение m определяется рН и концентрацией раствора. Считалось также, что полимеризация связана с образованием цепей, в которых кремний окружен шестью OH^- -ионами, причем крайний атом кремния координационно ненасыщен [23]. Шестерная координация обусловлена наличием у кремния свободных d -орбиталей [24]. Учитывая орбитали, Стрелко связывает полимеризацию кремниевых кислот с реакцией бимолекулярного замещения [25].

Свойства растворов силикатов щелочных металлов в сильной степени зависят от присутствия и концентрации полисиликат-ионов, концентрация которых растет при увеличении отношения $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ от 2,5 до 4. Однако для хорошей адгезии необходимо иметь высокую концентрацию раствора, и поэтому в качестве клеев используют растворы и с более низким модулем (до 2). Следует при этом учитывать, что большую водостойкость обеспечивают растворы с более высоким модулем. При модуле 2 и ниже адгезионная прочность уже снижается, при модуле >4 происходит то же самое, но водостойкость еще растет.

Свойства растворов силикатов определяются свойствами щелочного металла (K^+ существенно отличается от Na^+ , а Li^+ близок по свойствам к Ca^{2+} , особенно при температуре примерно 60°C), отношением $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}$ (модулем), концентрацией силиката щелочного металла. Концентрация SiO_2 в этих растворах ограничивается вязкостью (растворы должны хорошо перекачиваться) и зависит от модуля.

Связки на основе полифосфатов содержат анион $\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ (где n до 12) и имеют линейную структуру. Более высокой степенью поликонденсации обладают метафосфорная кислота и метафосфаты. Растворение метафосфатов с длинными цепочечными анионами представляет собой ионообменный процесс, приводящий к образованию вязкого раствора. Такие растворы используют как клеи-связки. Труднорастворимые щелочные метафосфаты растворяются в присутствии катионов, отличных от имеющихся в метафосфате.

Для ряда растворов щелочных силикатов и кислых фосфатов характерно стеклование при отвердевании, обусловленное образованием водородных связей между гидроксильными группами.

В работах Буркова и Сизякова с сотрудниками [26, 27] на основании данных спектроскопии показано, что в алюминатных растворах мономер $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ имеет тетраэдрическую структуру, причем до концентрации 100 г/л (натриевая система) и 130 г/л (калиевая) преобладают мономерные гидроксокомплексы. При больших концентрациях формируется $[(\text{OH})_3\text{AlOAl}(\text{OH})_3]^{2-}$ — димер, а затем и более сложные полимерные образования, в которых сохраняется тетраэдрическая группировка AlO_4 . Кон-

центрация полиядерных алюминат-ионов увеличивается с ростом температуры. Природа катиона (Na, K), не сказываясь на структуре гидроксокомплексов Al(III), влияет на их концентрацию — в натриевых системах концентрация полимерных образований выше. При концентрациях растворов выше 100 г/л начинают сказываться катион-анионные взаимодействия, что и влияет на концентрацию полимерных анионных образований.

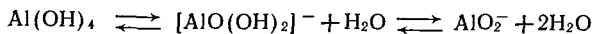
Эти же авторы исследовали смешанные алюмосиликатные растворы, представляющие для химии и технологии неорганических клеев интерес, так как смешанные алюмосиликатные связки оказались весьма перспективными клеями [28]. В смешанных растворах образуются алюмосиликатные комплексы с оксомостиками Al — O — Si — в димерных гидроксокомплексах Al(III) происходит замещение тетраэдра AlO₄ на тетраэдр SiO₄. Повышение температуры усиливает образование смешанных алюмосиликатных ионов, но слабо сказывается на соотношении простые — сложные комплексы.

В разбавленных щелочных алюмосиликатных растворах кроме алюмосиликатных ионов образуются ассоциаты типа [(OH)₃Al(OH)]⁻ ... (H₂O)_x ... [OSi(OH)₃]⁻, взаимодействие в которых алюминат- и силикат-ионов происходит по дефект-протон-дисперсионному механизму.

По данным ИК-спектроскопии (смещение полос поглощения, соответствующих колебаниям связи Si — O, в сторону меньших частот) наблюдается образование смешанного анионного каркаса из тетраэдров SiO₄ и AlO₄.

По данным ЯМР и ЭПР в смешанных растворах солей Al(III) и Cu(II) образуются смешанные моноядерные комплексы, а также комплекс Cu(II) с полиядерным комплексом Al_n [16]. Показано [28], что модифицирование свойств клеев методом получения смешанных связей типа алюмосиликатной является перспективным.

Строению алюминат-ионов посвящен также обзор [29]. В ненасыщенных растворах щелочных алюминатов при высоком pH преобладают однозарядные алюминат-ионы: Al(OH)₄⁻, [Al(OH)₄ · 2H₂O]⁻, [AlO(OH)₂]⁻. Эти формы могут сосуществовать в растворе, например



со сдвигом равновесия вправо при росте температуры и концентрации. В слабощелочных растворах при pH < 13 существуют димеры [Al₂O(OH)₆]²⁻ и полимерные алюминат-ионы [Al(OH)₄]_n · (OH)₂^{(m+2)-}. В концентрированных же растворах с pH > 13 преобладают мономеры. Существенного различия между калиевыми и натриевыми растворами не наблюдается. В растворах протекают внешнесферные взаимодействия алюминат-ионов с катионами, причем высокий заряд [Al(OH)₄]_n · (OH)₂^{(m+2)-} позволяет ассоциироваться аниону-лиганду с рядами катионов. Увеличение концентрации алюмината и гидроксида натрия приводит к усилению образования ионных пар между Al(OH)₄ и гидротиро

ванными ионами натрия. Вопрос о существовании полимерных анионов при высоких концентрациях растворов и рН остается дискуссионным.

Согласно данным спектроскопии комбинационного рассеяния (СКР), в растворах алюминатов натрия наблюдаются мономеры $Al(OH)_4^-$ с тетраэдрической симметрией групп AlO_4 и димеры $[(OH)_3AlOAl(OH)_3]^{2-}$, причем димеры образуются в концентрированных растворах.

Митиевич [30] считает, что в разбавленных растворах солей алюминия существует полиядерный комплекс $[Al_3(OH)_{20}]^{4+}$. Известно также, что гидроксокомплексы $Al(III)$ слабо взаимодействуют с анионами типа NO_3^- , ClO_4^- .

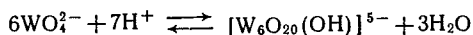
Методами СКР и ЯМР (на ядрах ^{23}Na , ^{27}Al и ^{71}Ga) исследовано строение гидроксокомплексов алюминия(III) и галлия(III). Авторы работы [31] считают, что в галатных растворах содержится мономер $Ga(OH)_4^-$ с тетраэдрической симметрией группы MO_4 аналогично анионам $B(OH)_4^-$ и $Al(OH)_4^-$. В концентрированных растворах обнаруживается $[(OH)_3GaOGa(OH)_3]^{2-}$ — димер.

В щелочных галлатных растворах, по данным спектральных исследований, существуют также ассоциаты $Na^+ \cdots Ga(OH)_4^-$.

Анионные полимеры образуются также из полиоксоионов *d*-элементов. Высокую устойчивость полиоксоионов и соответственно высокую механическую прочность материалов можно получить, используя соединения меди(II) [32].

В формировании структуры и свойств растворов, содержащих полиоксоионы, существенную роль играют водородные связи. Так, в концентрированных растворах фосфат-анионы соединены водородными связями, при разбавлении растворов снижение вязкости обусловлено встраиванием за счет водородных связей молекул воды в сетку анионов. Молекулы воды, координируя катион, связывают его посредством водородной связи с анионом.

Для элементов В, Si, Ge, N, P, As, Sb, Nb, S, Se, Te, Mo характерен анионный гидролиз с образованием отрицательно заряженных полиядерных гидроксокомплексов [32]:



СОСТАВ И СТРОЕНИЕ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ

Клеи-связки — это концентрированные, обычно пересыщенные, растворы. Следовательно, возможность создания связки обусловлена не только склонностью соединения при растворении давать полимерные образования по катиону или аниону, но и с растворимостью исходной соли, а также со склонностью к образованию пересыщений. В этой связи представляет интерес работа [33], в которой эти вопросы рассмотрены на примере нитратов и нитритов, используемых при получении гидроксонитратных связок.

Необходимое условие образования насыщенного раствора — появление кластеров критических размеров и концентраций. Константа кластерообразования должна иметь критическое значение, а химический потенциал кластеров должен быть равным химическому потенциалу твердого электролита. Поэтому растворимость электролита определяется значениями химических потенциалов кластеров и скоростью изменения константы кластерообразования с ростом концентрации раствора. Но константа кластерообразования, в свою очередь, зависит от структуры раствора. Так, электролиты 1-й группы характеризуются увеличением константы кластерообразования K_k с ростом концентрации раствора (в точке насыщения K_k максимальна). Вероятность кластерообразования возрастает в области преднасыщения — растворы не склонны к пересыщению. При образовании в растворе линейных ассоциатов замедляется рост кластеров — в итоге очень высокая растворимость.

Для 2-й группы константа кластерообразования уменьшается с ростом концентрации, возможно пересыщение, так как только при пересыщении K_k достигает критического значения и происходит спонтанная кристаллизация.

Выяснение природы и состава неорганических полимерных образований в растворах послужили основой для разработки методов получения неорганических клеев. Однако для более глубокого понимания свойств клея и механизма его клеящей способности необходимо ознакомиться с системой полимер — растворитель, т. е. рассмотреть состав и строение растворов неорганических полимеров.

Структуры растворов типовых связей. Растворы щелочных силикатов и алюмосиликатов содержат полимерные анионы, и гетероцепи стабилизируются благодаря нелокализованным π -связям, возникающим при участии свободных орбиталей атома кремния и неподеленных электронных пар мостикового атома кислорода. Сравнительно большое значение валентного угла Si—O—Si также свидетельствует о склонности атома кремния образовывать гетероцепные полимеры. В образовании полимерных цепей наряду с тетраэдром SiO_4 принимают участие тетраэдры AlO_4 . Алюминий среди p -элементов занимает особое место. Ион алюминия связывает воду с образованием гидратной оболочки с разветвленной сетью прочных водородных связей, что можно объяснить малой поляризуемостью электронного остова $2p^6$. Алюминий способен входить в состав поликремниевых кислот и образовывать гетерополимерные соединения.

Можно ожидать, что гидратированные катионы в растворах щелочных силикатов определенным образом будут влиять на свойства силикатной связки, в частности на вязкость. Известно, что ионы по-разному действуют на вязкость воды: многозарядные и небольшие однозарядные увеличивают, большие однозарядные уменьшают вязкость. Ионы K^+ имеют большой радиус ($r = 0,13$ нм), усиливают трансляционное движение ближайших

молекул воды — молекулы вблизи ионов становятся более подвижными, чем в чистой воде. Это явление называют отрицательной гидратацией (по Самойлову). Можно предположить, что в не сильно концентрированных растворах в случае калийсодержащих алюмосиликатных растворов вязкость будет меньше (по сравнению с натриевыми), что является очень ценным технологическим свойством, используемым при применении этих связок.

Одной из первых работ по составу и строению связок была работа [34], посвященная растворам щелочных силикатов, которые рассматривались как полиэлектролиты, т. е. электролиты с полимерными ионами. Данные по электрической проводимости и сжимаемости говорят о том, что в растворах жидких стекол присутствуют дискретные кремнекислородные образования, причем анионы соединены со структурой воды связями, несколько превышающими водородную (сходство тетраэдров молекул воды и тетраэдров SiO_4). В этих системах водосодержание оказывает такое же влияние на размер кремнекислородных образований, как и температурный фактор на размер кремнекислородных образований в расплавах. У электролитов изменение электрической проводимости и вязкости при увеличении концентрации симбатны и соизмеримы, в растворах же жидких стекол электрическая проводимость изменяется мало (из-за подвижности катионов — мономеров), а вязкость — очень интенсивно.

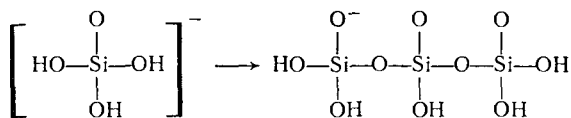
Растворы органических полимеров содержат длинные цепочечные молекулы или части молекулярных сеток, растворы жидких стекол — мономерные катионы и полимерные анионы. Степень полимеризации кремнекислородных анионов в растворах жидких стекол невелика по сравнению с органическими полимерами. Для растворимых стекол наблюдается качественный скачок вблизи модуля $M=2,5$, выражающийся в том, что трехмерная структура кремнекислородного каркаса сменяется на слоистую и далее при росте концентрации катиона-модификатора — на цепочечную.

По данным [35] в зависимости от модуля растворимых стекол в растворе находятся: при $M=1$ — цепочечный полимерный анион $(\text{SiO}_3)^{2-}$; при $M=2$ — ленточный полимерный анион со звеном $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ (состоящий из четырехчленных колец); при $M=3$ — полимерный анион с повторяющимся радикалом $(\text{Si}_3\text{O}_7)^{2-}$, представляющий трехмерную структуру.

Согласно Матвееву и Рябухину [34], жидкие стекла — это истинные растворы, сочетающие свойства электролитов и растворов полимеров и содержащие мономерные катионы щелочных металлов и полимерные кремнекислородные анионы с небольшой степенью полимеризации. Однако часто возможны ситуации, когда такие растворы являются уже коллоидными.

Считают, что в случае истинных растворов анионный комплекс включает 4 группы SiO_4^- и не превышает по длине 0,1 нм, в коллоидном растворе — от 5 до 50 групп SiO_4 и имеет размеры

до 0,2 нм. Конденсация мономерного аниона $[\text{H}_3\text{SiO}_4]^-$ протекает по схеме [36]:



Расчеты реакций диссоциации показали, что основной формой существования ортокремниевой кислоты при $\text{pH} < 8$ является недиссоциированная H_4SiO_4 , а при $\text{pH} = 12$ — ион SiO_4^{4-} . В пределах $\text{pH} = 8 \div 11,71$ ортокремниевая кислота находится в равновесии с ионом H_3SiO_4^- , а при $\text{pH} = 11,71 \div 12$ — с ионом $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$. Подобные расчеты для метакремниевой кислоты показали, что при $\text{pH} < 8$ недиссоциированная форма определяет устойчивость метакремниевой кислоты H_2SiO_3 ; при $\text{pH} > 12,18$ эта форма практически отсутствует и метакремниевая кислота находится в равновесии с ионом SiO_3^{2-} , а при $\text{pH} = 8 \div 12,18$ — с ионом HSiO_3^- . При $\text{pH} < 9$ $\beta\text{-SiO}_2$ является устойчивым; при $\text{pH} = 9 \div 11,71$ он находится в равновесии с ионом H_3SiO_4^- ; при $\text{pH} = 11,71 \div 12,0$ — с ионом $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$. Необходимо отметить, что при $\text{pH} > 12$ $\beta\text{-SiO}_2$ находится в равновесии с ионами метакремниевой кислоты: при $\text{pH} = 12 \div 12,18$ — с HSiO_3^- , при $\text{pH} = 12,18 \div 14$ — с SiO_3^{2-} .

Таким образом, анализируя поля устойчивости различных форм кремниевой кислоты, можно проследить следующую закономерность: чем выше стадия полимеризации геля кремниевой кислоты, тем больше поле устойчивости продуктов полимеризации. Наибольшую растворимость во всем диапазоне pH имеет начальный продукт полимеризации H_4SiO_4 (кр.), наименьшую — конечный ($\beta\text{-SiO}_2$).

Алюмосиликатные растворы — системы, в которых осуществляется равновесие между мономерными и полимерными гидроксокомплексами, определяемое щелочностью среды. В алюминатных растворах с ростом концентрации Na_2O содержание полимерных комплексных ионов растет, а в силикатных — уменьшается.

В алюминатных растворах силикат-ионы приводят к снижению концентрации полимерных алюминатных комплексов; напротив алюминат-ионы смещают равновесие в сторону повышения концентрации полимерных силикат-ионов. Все это делает алюминатные растворы более устойчивыми (живучими) [37].

В ненасыщенных растворах алюминатов щелочных ионов при высоких значениях pH присутствуют главным образом однозарядные алюминат-ионы. При повышении концентрации раствора образуется димерный комплекс $[\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6]^{2-}$, причем между катионами и анионами формируются ассоциаты. В высококонцентрированных растворах алюмината натрия присутствует полимер $[\text{AlO}(\text{OH})_2]_n^-$. Сам раствор приобретает квазикристал-

лическую структуру из-за наличия водородных связей между алюминат-ионами [26].

В работе [38] методом ЯМР на ядрах ^{27}Al изучен состав полиядерных гидроксокомплексов $\text{Al}(\text{III})$ в растворах разной концентрации в зависимости от содержания в них акваионов $\text{Al}(\text{III})$.

В ЯМР-спектрах обнаружены три мини-комплекса: $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$, $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O}_8)]^{4+}$ и $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{13}]^{7+}$ (сокращенно обозначим: Al_1 , Al_2 , Al_{13}). Концентрацию аква-комплекса (Al_1) и полиядерных гидроксокомплексов (Al_2 , Al_{13}) определяли по интенсивности линии ^{27}Al . Сигналы от Al_1 и Al_2 накладываются, и их трудно разделить. Поэтому интенсивность линий Al_1 и Al_2 определяли, используя различное время релаксации ^{27}Al для этих комплексов.

В исходных растворах весь алюминий находится в виде $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$. При добавлении основания часть $\text{Al}(\text{III})$ переходит в полиядерные гидроксокомплексы. При концентрации $\text{Al}(\text{III})$ от 0,1 до 0,4 моль/л в растворе в основном присутствует Al_{13} с примесью Al_1 и Al_2 . При концентрации $\text{Al}(\text{III})$ более 0,3 моль/л появляется полимер Al_g неизвестного состава, не содержащий Al_{13} в качестве фрагмента структуры. С увеличением концентрации полимера Al_g образуются студни. Формирование в растворах трехмерных сеток из полиядерных и гидроксокомплексов происходит при концентрациях $[\text{Al}(\text{III})] \geq 0,9$ моль/л для AlCl_3 и $[\text{Al}(\text{III})] > 1,0$ моль/л для $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Сетка образуется из полимера Al_g , а комплексы Al_1 , Al_2 и Al_{13} находятся в ячейках сетки и не взаимодействуют с ней. Полимер Al_g ведет себя как частица золя. В концентрированных (> 1 моль/л) растворах $\text{Al}(\text{III})$ гидроксокомплекс Al_{13} не образуется.

Значительная группа связей основана на концентрированных растворах фосфатов. Высокая вязкость растворов алюмофосфатов определяется, как отмечено выше, наличием π -связей, а также связыванием катионных многогранников водородными связями. Концентрированные фосфатные растворы склонны к стеклованию, поскольку для фосфора характерны ковалентные связи и наличие ассоциатов (образующихся вследствие высоких зарядов анионов), водородные связи затрудняют подвижность ассоциатов и способствуют стеклованию. Близких взглядов придерживаются в работе [2].

Данные по электрической проводимости и вязкости алюмофосфатных растворов также говорят о специфичности подобных растворов, содержащих надмолекулярные образования типа ассоциатов и анионы различной степени полимерности. Измерение вязкости связей показало, что это ньютоновские жидкости, и их нельзя отнести к аномальным или структурированным жидкостям. Таким образом, растворы алюмофосфатов — это истинные растворы, и значение активации вязкого течения для них, видимо, в значительной степени определяется энергией водородных связей межмолекулярного взаимодействия [39].

Алюмохромфосфатная связка также содержит главным образом трифосфаталюминиевый комплекс $[\text{Al}(\text{HPO}_4)_3]^{3-}$ [40].

По данным [41] зависимость вязкости и электрической проводимости от концентрации для алюмофосфатных растворов аналогична подобным зависимостям для полиэлектролитов, ИК-спектроскопические исследования показали присутствие в растворе групп, соответствующих одно- и двухзамещенным фосфатам алюминия, что подтверждается и хроматографическими данными [42]. Это свидетельствует о полимерном характере алюмофосфатных растворов. Кингери [43] исследовал вязкость растворов $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ в зависимости от концентрации и обнаружил резкое увеличение ее при росте концентрации выше 50 %. Исследование вязкости растворов в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Cr}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$ (в ряду: хромофосфатная связка — алюмохромфосфатная связка — алюмофосфатная связка) показало, что при постоянной кислотности $\alpha(\text{P}_2\text{O}_5/\text{Me}_2\text{O}_3)$ вязкость растет с увеличением концентрации Al_2O_3 , достигая максимума в области алюмохромфосфатной связки (АХФС), и далее падает вплоть до составов, отвечающих алюмофосфатной связке. При одной и той же концентрации Al_2O_3 вязкость АХФС возрастает при приближении к точке нейтрализации фосфорной кислоты. При отношении, $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Me}_2\text{O}_3$, равном 1,13, система приобретает гелеобразные свойства, становясь гомогенной. Разбавление или нагрев растворов АХФС приводит к понижению их вязкости. При определенной концентрации растворов происходит качественное изменение их структуры — полимеризация и агрегирование в растворе.

Одной из первых работ, посвященной исследованию неорганических клеев методами ЯМР, была работа [44]. Авторы измеряли скорость протонной релаксации $1/T_1$ в зависимости от концентрации основных солей Zn и Cd . Показано, что при увеличении концентрации Zn и Cd подвижность воды уменьшается, поскольку оба иона положительно гидратируются, причем вода в растворах солей Cd более структурирована и менее подвижна. В растворах солей Zn координационные связи очень прочные (рис. 2). Поэтому растворы основных солей Zn должны проявлять вяжущую активность.

Методами ИК-спектроскопии, ЯМР и вискозиметрии исследованы свойства растворов гидроксохроматов и гидроксохлоридов магния, алюминия и циркония. Данные ИК-спектроскопии показали, что в растворах гидроксохлоридов присутствуют полярные функциональные группы H_3O^+ , OH^- , способные образовывать ассоциаты с помощью водородных связей. Вы-

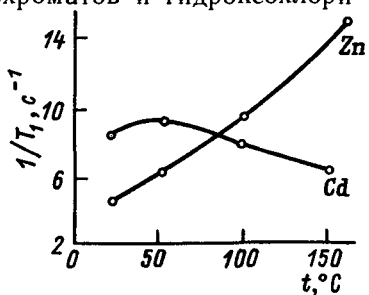


Рис. 2. Температурная зависимость скорости протонной релаксации в растворах основных хлоридов Zn (I) и Cd (II).

сокая поляризационная характеристика ионов алюминия приводит к высокой вязкости раствора $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$. Для гидроксохлоридных растворов сначала наблюдается резкое возрастание $1/T_1$, что подвижному, связано с затормаживанием вращательной подвижности молекул воды, обусловленным гидратационными эффектами. Затем скорость протонной релаксации изменяется незначительно, и, начиная с некоторой концентрации соли, превалирующим процессом будет процесс полимеризации. При полимеризации освобождаются молекулы воды, что приводит к увеличению $1/T_1$. На вязкость гидроксохлоридных растворов влияет размер полимерных образований: чем больше полимерные частицы и больше общая концентрация растворенного компонента, тем выше вязкость. При повышении температуры процесс полимеризации усиливается, и скорость релаксации начинает интенсивно возрастать. При увеличении концентрации высокополимерных форм, появляющихся при высоких температурах, вода может попадать в «структуру» этих образований или участвовать во взаимодействии между ними (в качестве мостиков). Кроме того, вода расходуется на построение полимерных цепей.

Эти явления имеют более интенсивный характер для растворов гидроксохроматов алюминия и циркония, что связано со склонностью CrO_4^{2-} к полимеризации, причем наблюдается сложная форма изотерм $1/T_1$, вязкость изменяется ступенчато.

Иначе ведут себя растворы гидроксохромата магния, что объясняется высокой жесткостью связи $\text{Mg}-\text{O}$. Полимеризация концентрированных растворов $(\text{MgOH})_2\text{CrO}_4$ осуществляется только при нагревании до 120°C и происходит преимущественно по аниону [45].

Степень полимеризации по оценочным расчетам для гидроксохлоридных связей составляет 13—20, для гидроксохроматных 35—40.

Полимерные превращения, происходящие в связках, в значительной мере определяют их высокую вязкость и адгезионные свойства.

Исследование [46] боратных связей с помощью ИК-спектроскопии и ЯМР показало, что связки содержат гидратированные полимерные анионы различной степени полимерности. При этом гидратированные катионы внедрены в пустоты полимерных образований или связаны координационными связями с линейными цепными анионами. При увеличении концентрации V_2O_5 полимеризация по аниону возрастает, однако при этом высвобождаются молекулы воды, что приводит к росту их подвижности.

С ростом температуры скорость протонной релаксации сначала уменьшается, а после 90°C — возрастает. Вначале происходит разжижение раствора вследствие большей подвижности каркаса и освобождения из него молекул воды. При более высокой температуре преобладает эффект усиления полимеризации (нивелирующий высвобождение части молекул воды в результате поликонденсации).

В работе [47] исследовано путем определения протонного химического сдвига и времени протонной релаксации комплекссообразование в калийсиликатных и калийалюмосиликатных растворах (в алюмосиликатной связке). Показано, что растворы силикатов калия содержат воду, связанную как с катионами, так и с анионами, причем наблюдается равновесие между различными гидроксилсодержащими полимерными анионными группировками; кроме того, в разбавленных растворах имеется свободная вода. Характер кривой химический сдвиг δ — концентрация SiO_2 (рис. 3) позволяет предположить, что до экстремальной точки (100 г SiO_2 на 1 л раствора) в растворе присутствуют как гидратированные мономерные формы, так и полимерные. После этой точки происходит преимущественное образование полимерных анионных группировок и высвобождение воды. Отмечается, что при этой концентрации SiO_2 наиболее легко ввести щелочной алюминатный раствор и получить алюмосиликатную связку.

Интенсивная анионная полимеризация наступает в растворах с большим модулем ($M > 3$) при большей концентрации SiO_2 . Протонные химические сдвиги не зависят от концентрации Al_2O_3 , из чего делается вывод об образовании алюмосиликатных полимерных комплексов. Эти данные подтверждаются и характером зависимости η от концентрации SiO_2 — начиная с концентрации SiO_2 примерно 100 г/л наблюдается подъем на кривых, связанный с поликонденсацией (рис. 4). По данным измерения времени протонной релаксации (метод спинового эха), совпадающим с данными о протонном химическом сдвиге, в низкомолекулярных растворах концентрация полимерных форм выше и растворы более структурированы — присутствие щелочи и алюмината стимулирует поликонденсацию.

На наш взгляд, эти данные следует толковать следующим образом. До концентрации, отвечающей экстремуму, довольно интенсивно протекает полимеризация (инициатор — щелочь), но вязкость не растет потому, что формируются относительно низкомолекулярные образования (олигомеры) цепочечного или циклического характера, а кроме того, происходит освобождение

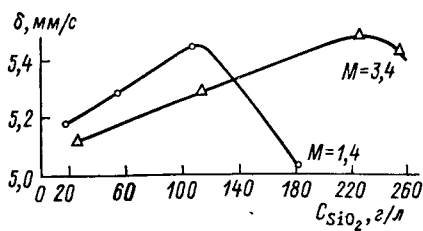


Рис. 3. Зависимость протонного химического сдвига δ от концентрации SiO_2 в калийсиликатных растворах (С).

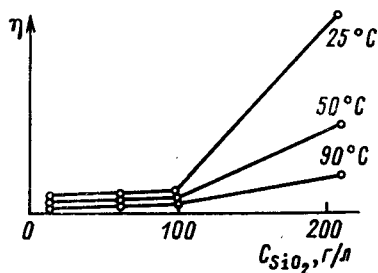


Рис. 4. Зависимость вязкости η растворов силиката натрия от концентрации SiO_2 (С).

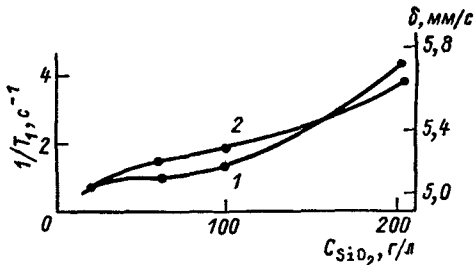
молекул воды в результате поликонденсации. Начиная с некоторой концентрации SiO_2 , происходит агрегирование ассоциатов или цепочечных образований в трехмерную сетку, что приводит к резкому увеличению вязкости.

В работе [48] продолжено исследование силикатных растворов. До концентрации 100 г/л SiO_2 ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2,2$) вязкость возрастает незначительно, при дальнейшем повышении концентрации SiO_2 начинается поликонденсация, и вязкость резко увеличивается. С ростом концентрации SiO_2 в растворе монотонно растет значение протонного химического сдвига δ в сторону слабого поля (отклонение в отрицательную сторону), что обусловлено уменьшением экранирования протона, связанного с поляризацией воды. С увеличением концентрации скорость протонной релаксации увеличивается, подвижность воды падает. Ход кривой $1/T_1 - [\text{SiO}_2]$ указывает на переход при поликонденсации одних полимерных ионов в другие.

У натриевых стекол поликонденсация приводит к образованию линейных и циклических полисиликат-ионов; вода встроена в эти структуры за счет водородных связей. В результате вся система структурирована. Это состояние трактуется как квазикристаллическое, что, на наш взгляд, не очень удачно, поскольку выделяющаяся твердая фаза обычно бывает аморфной. Ближе к сути дела представления с учетом подхода Ефремова о предколлоидном состоянии таких растворов.

При исследовании [17] методами ЯМР строения калий- и натрийстаннатных растворов отмечен различный характер концентрационных зависимостей химического сдвига протона, ядер ^{23}Na , ^{19}Sn и скорости протонной релаксации. Это говорит о различии строения калиевых и натриевых станнатных растворов. Для натрийстаннатных растворов можно выделить область истинных растворов (до концентрации примерно 0,4 моль/л SnO_2), переходную область (0,4—0,5 моль/л SnO_2) и область (более 0,5 моль/л SnO_2) полимеризационных процессов с участием ОН-групп — образование гидроксокомплексов типа $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$, являющихся фрагментом полимерной структуры, причем ионы натрия включены в полимерную сетку (смещение сигнала ядер ^{23}Na в область слабых полей). Для калийстаннатных растворов скорость протонной релаксации возрастает, начиная с концентрации 0,8—0,9 моль/л SnO_2 . До этой концентрации увеличение $1/T_1$ связано с усилением гидратации ОН-групп. По данным γ -резонансной спектроскопии при 0,9 моль/л SnO_2 происходит перестройка связей с образованием полимерных форм, однако это полимерные образования иной природы, чем в натриевых растворах. Видимо, полимерные образования в калиевых растворах не включают ОН-групп (SnO_3^{2-} , $\text{Sn}_3\text{O}_7^{2-}$); последние, таким образом освобождаются, и их гидратация приводит к возрастанию скорости протонной релаксации. В результате полимеризации образуются растворы с полимерными частицами небольших размеров, не обладающие значительной вязкостью.

Рис. 5. Зависимость скорости протонной релаксации $1/T_1$ (1) и протонного химического сдвига δ (2) от концентрации SiO_2 в натрийсиликатных растворах ($M = 2,2$).



Для калийстаннатных растворов мессбауэровские спектры смещены в область отрицательных скоростей, для натрийстаннатных — в область положительных. Это свидетельствует о большей степени ионности связи олово — кислород для калийстаннатных растворов. Ион K^+ обладает меньшим поляризующим действием по сравнению с ионом ^{23}Na , что приводит к наблюдающемуся явлению. Концентрация особой точки на кривой совпадает со всеми характеристическими точками, которые относятся к началу образования полимерных форм. Полученные данные выявили, что калиевые системы более перспективны в качестве связующих.

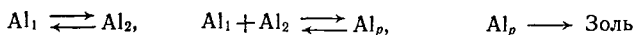
Особенности перехода раствора к двухфазной системе. При достаточно высокой концентрации вещества в растворе наступает мицеллообразование — переход системы в коллоидное состояние. При этом начинается агрегация длинноцепочечных электролитов в заряженные частицы — мицеллы (содержащие до 50—100 мономерных молекул), причем с увеличением ионной силы раствора кажущаяся молекулярная масса растет.

Интересные аспекты перехода раствора к двухфазной системе рассмотрены в работе [49]. Образование золь происходит через формирование полиядерных комплексов Al^{3+} и зависит от концентрации иона Al^{3+} , природы аниона и соотношения $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}] = x$.

ЯМР на ядрах ^{27}Al позволяет отдельно следить на стадиях, предшествующих образованию золь, за комплексами $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$, $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{7+}$ (обозначим: Al_1 , Al_2 , Al_3). Среднее число ионов Al^{3+} на один полиядерный гидроксокомплекс (ПГК) составляет 6—13, а среднечисленная молекулярная масса 1000—1400.

Растворы до состава Al_{13} ведут себя как истинные. Поликонденсация идет через ограниченный набор гидроксокомплексов, а не путем непрерывного возрастания сложности комплекса.

При концентрации $[\text{Al}^{3+}] > 1$ моль/л образование частиц золь идет через набор комплексов:



Образование осадков включает стадии: мономер \rightarrow димер \rightarrow ПГК \rightarrow первичные частицы (ПЧ) — неупорядоченные гели \rightarrow упорядоченные агрегаты ПЧ. В процессе поликонденсации аква-ионов металлов образуются ограниченный набор ПГК, причем решающее значение имеют «тупиковые»

формы ПГК, из которых формируются первичные частицы. Выявлена возможность регулировать состав тупиковых форм ПГК. Структура ПГК определяет возможность совместимости ПГК [50].

Интересно, что кристаллизация аморфных гидроксидов протекает без растворения, а путем перестройки полимерной структуры первичной частицы причем при появлении в первичных частицах упорядоченных областей частицы наращиваются на однотипные грани соседних частиц. Эти микроколлективы, или окристаллизованные частицы, становятся центрами кристаллизации, на которые наращиваются другие окристаллизованные частицы-зародыши. Рост вторичных частиц осуществляется по-разному. Кинетика этих стадий зависит от условий (пересыщение, t , рН) и определяет морфологическое разнообразие образующихся цементирующих фаз, концентрацию и свойства межчастичных контактов. Интересный материал по рассматриваемому вопросу содержится в работах Тикавого [51].

Образование смолоподобных систем. Рассмотрим состав смолоподобных продуктов, полученных при полимеризации растворов оксида хрома (VI) путем введения восстановителей (порошков металлов) [52].

Исследования проводили рентгенографическим, термическим и ИК-спектроскопическим методами анализа. Смолоподобные продукты оказались рентгеноаморфными. Смолы активно взаимодействовали с КВг, NaCl и органическими жидкостями (четырёххлористым углеродом, хлороформом, вазелиновым маслом), применяемыми в ИК-спектроскопии; по спектрам идентифицировали бихромат калия. Все же удалось получить определенную информацию. В спектрах смол, полученных введением в хромовую кислоту бора, наблюдались полосы, соответствующие борной кислоте ($1430, 1195 \text{ см}^{-1}$). В спектрах же смол, полученных введением серы, наблюдалось поглощение в области 1100 см^{-1} , которое можно отнести к сульфатным группировкам.

Потенциометрически определено содержание в полимерах Cr (III) и Cr (VI) (в пересчете на CrO_3 , %):

Хромовая смола на основе	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(IV,V)	Хромовая смола на основе	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(IV,V)
Al	61,79	6,93	31,98	W	62,57	1,69	35,74
Mg	62,84	3,11	34,05	Cu	62,13	2,40	35,47
C	59,17	9,40	31,43	Zn	62,75	0,96	36,29
S	57,53	12,82	29,65	Cr	64,35	4,49	31,16
B	54,04	11,83	34,13	Mo	62,62	3,15	34,23

Примечание. Содержание Cr (IV, V) определяли по разности.

В зависимости от активатора полимеризации концентрация Cr(III) существенно различается: для металлов — в пределах 1—4 %, тогда как для бора, углерода и серы — примерно от 10 до 12 %. Связи окислительно-восстановительного потенциала с количеством Cr(III) не наблюдается. По расчету в смолах содержатся промежуточные формы хрома — порядка 30 % (отн.).

Рис. 6. Вязкость растворов полимеров на основе CrO_3 с различными инициаторами полимеризации.

Следовательно, в формировании хромовых полимеров существенную роль играет не только Cr(VI) , но и Cr(III) , а также промежуточные формы хрома.

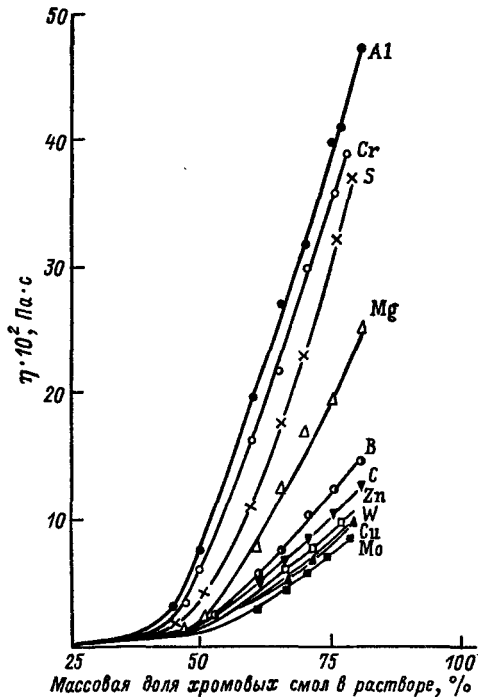
Растворы разной концентрации и вязкости получали, регулируя в процессе синтеза количество введенного восстановителя или растворяя смолы в воде. Процесс растворения носил обратимый характер — при упаривании можно было вновь получить смолоподобный продукт. Наиболее высокой вязкостью при одинаковой концентрации смолы обладают растворы полимеров, полученные при использовании в качестве активаторов полимеризации алюминия, хрома и серы (рис. 6), меньшей вязкостью — при использовании молибдена, вольфрама, меди и цинка (*d*-металлы). Промежуточное положение по вязкости занимают магний, бор и углеродхромовые смолы. Таким образом, более интенсивно инициируют полимеризацию *s*- и *p*-элементы; в эту же группу входит хром.

Среднечисленную молекулярную массу полимеров оценивали по Штаудингеру, причем постоянную определяли по криоскопическим данным:

Хромовые смолы на основе	Молекулярная масса	Хромовые смолы на основе	Молекулярная масса
Al	$2,7 \cdot 10^4$	C	$7 \cdot 10^3$
Cr	$2,2 \cdot 10^4$	Zn	$6 \cdot 10^3$
S	$2,1 \cdot 10^4$	W	$6 \cdot 10^3$
Mg	$1,4 \cdot 10^4$	Cu	$6 \cdot 10^3$
B	$8,0 \cdot 10^3$	Mo	$5 \cdot 10^3$

Изменение массовой доли (*C*) металла-активатора позволяет получить продукты различных степеней полимерности:

Хром				Магний			
C, %	0,5	1,0	1,5	0,5	1,0	1,5	2,0
η , Па·с	0,032	0,194	0,340	0,015	0,0530	0,180	0,254



Изменение динамической вязкости в зависимости от полимера в растворе связано с изменением степени полимерности, образованием ассоциатов и, возможно, структурной сетки. Прогрев смолы снижает интенсивность взаимодействия с КВг, поэтому спектроскопические данные по смолам, прокаленным свыше 200—300 °С, позволяют получить достаточно четкую информацию.

Исходя из исследования термических превращений следует считать, что структурными единицами хромовых полимеров являются хроматные группировки различной степени конденсации, включая продукты восстановления Cr(VI). Металлы-активаторы полимеризации выделяются при деструкции в виде хроматов, бор же и сера в смолах образуют группировки BO_3^{3-} и SO_4^{2-} , которые также, видимо, участвуют в формировании полимеров.

В рассматриваемом случае вводимые металлы, выполняя роль восстановителей, инициируют полимеризацию путем образования хрома в более низких степенях окисления, причем сами участвуют в формировании полимеров или в виде структурных группировок (катионных или анионных аквакомплексов), или выполняя роль мостиков между хроматными структурными группировками. Таким образом, в зависимости от свойств вводимых в хромовую кислоту элементов в формировании полимеров участвуют как катионные, так и анионные комплексы.

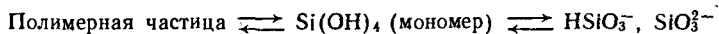
Анализируя роль серы в образовании смол, следует учитывать сульфатные группировки, которые, имея тетраэдрическую структуру, могут легко встраиваться в структуру полимеров, построенных на основе хроматных или полихроматных группировок. Известна также склонность борных кислот при нагревании в определенных условиях образовывать полимерные анионы из тетраэдров BO_4 , что, видимо, также позволит борному полианиону входить в структуру смол.

Рассмотренная работа носит принципиальный характер, поскольку открывает пути получения смолоподобных продуктов, а, следовательно, и пути получения неорганических наполненных пластмасс, а, возможно, и эластомеров — неорганических резин.

Связки-золи. Особую группу связей представляют связки-золи. Образование таких кремнегелевых связей подробно рассмотрено в работах [53—56]. На свойствах и составе таких клеев сказываются параметры исходных растворимых стекол. Рассмотрим некоторые аспекты этого вопроса.

В концентрированных растворах силиката натрия или калия содержатся главным образом ионы SiO_3^{2-} и HSiO_3^- ($\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}$ до 1:1). При более высоком соотношении $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}$ повышение содержания кремнезема приводит к формированию трехмерных сконденсированных в объеме силикат-ионов или заряженных частиц. Атомы кремния внутри частицы связаны между собой атомами кислорода, а на поверхности они соединены с одной или несколькими OH-группами. Частицы заряжены отрицательно в результате ионизации поверхностных SiOH-групп (SiO^-). Таким образом, концентрированные растворы силикатов натрия и калия

при $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O} > 1$ представляют систему полимерных образований, находящихся в равновесии с мономерами и силикат-ионами:



Полианион содержит до 8 атомов кремния $(\text{Si}_8\text{O}_{20})^{8-}$ и является структурной единицей, на основе которой образуется зародыш коллоидной частицы размером около 1 нм в диаметре. Эта частица растет в результате конденсации окружающих ее мономеров.

При росте отношения $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}$ более 2 из циклических полианионов в растворе начинают образовываться полициклические трехмерные олигомеры в виде корпоскул. Они являются зародышами частиц золя коллоидных размеров и имеют отрицательно заряженную поверхность вследствие ионизации поверхностных OH-групп.

Для растворов с отношением $\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O} > 3$ равновесная концентрация растворимого кремнезема составит примерно 0,05 %, диаметр частиц 11 нм, число атомов Si около 15, молекулярная масса 920.

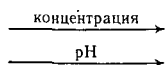
В растворе с $\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O} = 3,3$ примерно 39 % всего кремнезема находится в виде полимерной формы, а 61 % — в виде мономера. При степени полимеризации около 15 для полимерной формы усредненная молекулярная масса составляет 300 (криоскопические данные, метод рассеяния света). Следовательно, коллоидные частицы присутствуют в растворе силиката натрия, если $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O} > 2$, и при больших отношениях основная часть SiO_2 находится в растворе в виде полисиликат-ионов или частиц с $d < 30$ нм.

При отношении $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} < 2$ средняя молекулярная масса имеет значение 60—70 (отсутствие полимерных образований), но при $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} > 2$ молекулярная масса растет в интервале 150—400 и может достигать 2000.

При отношении $\text{Na}/\text{Si} > 1$ наблюдаются различные циклические тетрамеры и тримеры (подобный призме гексамер), а при $\text{Na}/\text{Si} < 1$ — разветвленные группы и группы с поперечными связями. По ИК-спектрам при $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1,5$ в концентрированном растворе преобладают ионы циклического тетрамера $(\text{HO})_2\text{SiO}_2^{2-}$ и $(\text{HO})_4(\text{SiO}_4)_4^{4-}$, но если раствор разбавить или добавить в него щелочь, такие ионы исчезают [57].

Степень полимерности образований в растворе определяется отношением $\text{R}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ и концентрацией раствора:

Мономеры \longrightarrow Полимерные образования \longrightarrow Коллоидные частицы



При введении поливалентных металлов в раствор растворимого силиката образуются осадки, в которых силикат-ионы связаны с ионами металлов в сетчатые полимерные нерастворимые образования. Связывание полиионов поперечными связями происходит за счет их координации с кислородными атомами поли-

силиката и замещения координационной воды на катионах (при добавлении воды процесс обратим).

Если полимеризация протекает в кислой среде, то образуются силоксановые мостиковые связи Si—O—Si между полисиликат-ионами, устойчивыми при разбавлении водой.

Борисов и Рыженко [57] показали, что в растворах с $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}=1$ основную массу составляют ионы $(\text{HO})_2\text{SiO}_2^-$ и небольшое количество циклического тетрамера, концентрация которого растет при увеличении отношения $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}$.

Переходными между золями и обычными растворами щелочных силикатов являются растворы с отношением $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O} > 4$ — растворы «полисиликатов». Такие растворы представляют собой смесь силикат-ионов и отрицательно заряженных частиц, которые из-за малого размера могут рассматриваться как полианионы (зародыши коллоидных частиц).

Накопленные данные о структуре и строении неорганических клеев позволяют достаточно обоснованно прогнозировать возможность создания новых клеев и вносят существенный вклад в понимание процессов отвердевания и адгезии.

ОСОБЕННОСТИ АДГЕЗИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КЛЕЕВ

Некоторые вопросы теории адгезии. Контакт между веществами в твердом состоянии легче осуществить, если присутствует хорошо смачивающая жидкость. Жидкость создает условия подвижности частиц, что способствует образованию контактов и дает возможность осуществить их на большей площади. Обычно площадь контакта между двумя твердыми поверхностями мала, так как поверхности могут соприкаться лишь на отдельных участках ввиду их шероховатости (даже в случае полированных поверхностей). Отношение истинной поверхности к кажущейся больше трех. Поэтому истинная поверхность контактов невелика.

Хорошее смачивание обеспечивается как свойствами жидкости, так и смачиваемой поверхности. При использовании неорганических клеев чаще всего приходится иметь дело с твердыми телами, обладающими ионной решеткой. Такие кристаллы хорошо смачиваются полярными жидкостями.

Полярные адгезионно активные функциональные группы клея улучшают совместимость поверхности склеиваемых материалов и клеевого слоя. Водородные связи — причина большой силы сцепления воды (высокое поверхностное натяжение); они определяют способность воды прилипнуть (смачивать) к различным веществам. Смачивание связано с образованием водородных связей между молекулами воды и атомами кислорода твердого тела. Поэтому у неорганических клеев в качестве затворителей или растворителей наиболее распространены вода и водные растворы, хотя, в принципе, можно использовать и неводные растворители.

Данные по смачиванию также указывают на важную роль полярных электрических взаимодействий при адсорбции: теплота смачивания прямо пропорциональна средней напряженности

электрического поля поверхности и приблизительно пропорциональна дипольному моменту молекул смачивающей жидкости.

Поляризуемость атомов и одноатомных ионов, составляющих поверхностные слои твердого тела (типа керамики), возрастает с увеличением числа электронов на внешней электронной оболочке. Одновременно изменяется равновесие положения частиц в поверхностном слое. Часть катионов несколько смещается внутрь материала, и поверхность приобретает заряд. Таким образом кристаллохимические свойства склеиваемого материала (как и частицы связующего, наполнителя и новообразований) и электронное строение катионов влияют на смачиваемость и адгезию. С этих позиций повышение полярности материала должно, видимо, увеличивать адгезию. Следует учитывать, что «начальная» адгезия (смачивание — прилипание с помощью жидкости) в неорганических клеях заменяется последующими прочными адгезионными контактами.

Нами высказано предположение об образовании двумерных поверхностных химических соединений, устойчивых благодаря избыточной поверхностной энергии (снижение уровня поверхностной энергии в результате образования поверхностных соединений) и неустойчивых (в виде объемных фаз) на диаграмме состояний. Термодинамический анализ на основе термодинамики необратимых процессов показал правомерность такого подхода [59]. Формирование двумерных фаз на поверхности фиксируется экспериментально (в частности, формирование двумерных оксидных фаз) [60].

Во многих случаях исследуемые процессы хорошо объясняются с позиций электростатических представлений, рассматривающих двойной электрический слой и образование контактной разности потенциалов.

Интересный подход в плане поляризационных взаимодействий развивается в работах Ефремова [61]. Им предложена модель структуры клеевых прослоек, основанная на образовании на активных поверхностях ориентированных адсорбционных слоев и на способности системы, которая находится в переходном состоянии, к спонтанной поляризации [62]. Основой модели являются представления об адгезионной связи ион-дипольного характера и когезионной связи диполь-дипольного характера. Последние укрепляются в случае коллективного взаимодействия полярных молекул в ориентированном поверхностном слое адгезива. Учет изменения структуры воды у поверхности и свойств пленочных гелей привел к необходимости считаться с эффектом поляризации воды и полярных молекул — продуктов конденсации.

Расстояние, на которое распространяется влияние твердых поверхностей, передаваемое через граничные слои, увеличивается в присутствии воды, играющей значительную роль в структурировании граничных слоев. Выделение новообразований препятствует броуновскому разупорядочению молекул поляризованной системы. В процессе загустевания клея усиливаются взаимное

ориентирующее действие молекулярных цепочек и поляризация, охватывающая всю прослойку клея.

Образующиеся продукты конденсации способствуют превращению жидкой прослойки в сплошную неподвижную прочную пленку — клеевой шов.

Расчеты показали, что при сравнительно небольшой ориентации молекул в склеиваемой прослойке поляризация достигает значений, которые соизмеримы с электрической составляющей сил адгезии. Даже небольшая ориентация единичных диполей создает заметный эффект поляризации, обеспечивающий высокую когезионную прочность клея, так что порядок величин электрических составляющих сил адгезии и когезии одинаков. Для воды характерный радиус ориентированного взаимодействия молекул соответствует 10 межмолекулярным расстояниям.

Поляризация воды в клеевой прослойке экспоненциально уменьшается вглубь от склеиваемой поверхности. Если предположить, что ориентированные молекулы соединены между собой водородными связями, то длины отдельных молекулярных цепочек оказываются равными 10^{-3} — 10^{-4} см, а длины молекулярных цепочек из ориентированных молекул воды соответствует оптимальной толщине прослойки [63].

Поляризационные явления и механизм адгезии, согласно представлениям Кротовой — Дерягина — Смилга [64], могут трактоваться с чисто химических позиций — как образование химических связей. При переходе от адгезии через пленку жидкости к адгезии между двумя поверхностями твердых тел (плотный контакт двух твердых тел) имеют место контактные явления, связанные с различием электрохимических потенциалов (уровней Ферми) и разной работой выхода электрона, а также с разностью электроотрицательностей смежных атомов, что создает дополнительный межфазный скачок на границе фаз (0,2—1,0 нм) [64].

При возникновении в гетеропереходе пограничных химических связей на контактной поверхности устанавливаются два термических независимых равновесия: а) равновесие электрохимических потенциалов (уровней Ферми); б) равновесие электроотрицательностей ($\mathcal{E}_A = \mathcal{E}_B$). В результате равновесия $\mathcal{E}_A = \mathcal{E}_B$ возникают жестко закрепленные заряды на границе раздела фаз (двойной слой), равновесие уровней Ферми приводит к образованию слоя пространственного заряда, размеры которого определяются дебаевскими длинами и реализуются для систем Si—SiO₂; Ge—SiO₂.

Особенности адгезии, связанные с полимерной природой компонентов клея. Под адгезией полимеров к твердым телам понимают молекулярную связь, возникающую между поверхностями разнородных тел, приведенных в контакт [65]. Адгезия полимеров к твердым телам связана с концентрацией функциональных групп, главным образом гидроксильных. Гидроксильные группы способны образовывать водородную связь, энергия которой в некоторых случаях близка к химической; не исключена возможность обра-

зования при адгезии координационных связей. Однако адгезия обусловлена не только молекулярными силами.

Прочность связи макромолекулы полимера с поверхностью наполнителя определяется числом и природой активных функциональных групп, находящихся в составе полимерной цепи, характером их распределения вдоль цепи, гибкостью цепи [67].

Частицы активного наполнителя вызывают сильное изменение морфологии адсорбированных полимеров [49]. Если на предметное стекло нанести в виде пленки раствор полимера с наполнителем и использовать световой микроскоп МБЧ-6 в поляризованном свете, то на границе с наполнителем видна ориентация структуры полимера, причем присутствие наполнителя ускоряет скорость роста кристаллов.

Действие наполнителя объясняется воздействием полей его поверхности.

Для определения характера взаимодействия полимера с наполнителем успешно используется хроматография. Исследование взаимодействия полимера с непористым адсорбентом позволяет получить данные о природе сил в системе адсорбент — раствор полимера [70]. Температурная зависимость для удерживаемых объемов дает возможность оценить теплоту адсорбции [71]. Меняя состав растворителя (вода — спирт) и степень гидроксигидратирования силикагеля, можно изменять адсорбцию от неспецифической до специфической.

Все эти явления в этой или иной форме происходят и в случае использования неорганических клеев на основе растворов неорганических полимеров.

В формировании адгезионных контактов связка — наполнитель значительную роль играют химические взаимодействия на границе раздела фаз. Так, если связка — кислая, а наполнитель обладает основными свойствами, то равновесие на границе фаз между мономерными и полимерными формами в растворе нарушается из-за изменения рН (снижение кислотности) и усиливается катионная конденсация, приводящая к выделению цементирующей фазы. Цементирующая фаза другого состава образуется в результате взаимодействия наполнителя с анионом связки. Так, по данным [44] при введении в цинкоксихлоридную связку наполнителя в виде SiO₂ образуется полимерный хлорид меди. Эти фазы и формируют адгезионный контакт. При взаимодействии боратных связок с наполнителем протекает химическая реакция образования комплекса с участием катиона твердой фазы [46].

Совместимость и поляризация клеевого соединения зависят от значений диэлектрических проницаемостей материалов в клеевом соединении — наполнителя и цементирующей фазы. Совместимость улучшается, если значения диэлектрической проницаемости склеиваемого материала и компонентов клея близки друг к другу [60]. Поэтому улучшение свойств клеевого соединения связано также с поиском методов изменения электрических характеристик поверхностей склеиваемых материалов, в том числе

поляризации (активирования поверхности для улучшения электрических свойств поверхности).

Для улучшения свойств клеевого соединения можно модифицировать склеиваемые поверхности, повышая их поляризационные характеристики (например, изменяя катионный состав поверхностного слоя, обрабатывая слой солями, кислотами или щелочами), используя поверхностно-активные вещества (ПАВ), понижая толщину клеевого слоя, повышая поляризационные характеристики компонентов клея — катиона и аниона образующихся гидратов.

Развитие химических аспектов адгезии позволяет существенно усилить и развить этот прием. Промомирование в катализе и ингибирование в процессах защиты металлов весьма эффективно. Не менее эффективны должны быть приемы химического воздействия на склеиваемую поверхность или наполнитель.

Считается, что атом на поверхности, не имеющий соседа с одной стороны, обладает иным сродством к электрону, нежели эквивалентный атом в объеме. Состояния, возникшие в результате неодинакового сродства к электрону, называются «таммовскими» состояниями. Поверхностные атомы — катионы в кристаллах типа АВ — имеют свободные орбитали и обладают донорными свойствами. Видимо, эти явления будут происходить у кристаллов-диэлектриков более сложного состава. Если атомные орбитали валентной зоны — анионные, то возникающие поверхностные состояния будут обладать донорными свойствами (кислород). Таким образом, таммовские состояния могут представлять кислотные или основные центры Льюиса, т. е. акцепторные или донорные «ионные поверхностные состояния». Иногда могут проявляться и донорные, и акцепторные состояния, в зависимости от условий, причем донорные и акцепторные свойства поверхностных атомов диэлектрика будут выражены сильнее, чем у полупроводников.

Для кристаллов с ковалентной связью согласно методу молекулярных орбиталей форма орбиталей, отвечающая свободным оборванным связям, представляет собой два лепестка, один из которых направлен наружу, а другой — внутрь кристалла от поверхностного атома, на котором электронная плотность равна нулю.

Для кремния найдено три типа поверхностных состояний. Одно состояние с максимумом энергии представляет оборванную связь, два других — связи между поверхностными атомами, которые локализуются на поверхности из-за уменьшения длины связи (изменение расстояния вдоль нормали к поверхности на 0,033 нм) — это низкоэнергетические, связывающие орбитали между первым и вторым слоем атомов.

Для кристаллов со смешанной связью существуют поверхностные состояния как ионного, так и ковалентного типа: ионные поверхностные состояния вблизи зоны проводимости и валентной зоны и аналогичные атомным ковалентные состояния типа свободных связей.

Поскольку образующиеся при отвердевании клеев фазы обладают смешанной ионно-ковалентной связью, они характеризуются сочетанием поверхностных таммовских состояний (льюисовских донорных, акцепторных и бренстедовских донорных или акцепторных по протону) и свободных оборванных связей в виде неспаренных электронов на поверхностных атомах с пониженной координацией (подобных радикалу и обладающих высокой реакционной способностью).

Все эти свойства проявляются в процессе взаимодействий на поверхности (адсорбционных, реакционно-диссоциативных) как для адсорбированных веществ, так и для цементирующих фаз с наполнителем или металлом.

Неполное окружение поверхностных атомов соседями (пониженная координация), изменение параметров решетки и поверхностные вакансии вызывают ослабление силовых полей, действующих на поверхностные атомы. В результате изменяются динамические свойства поверхностных решеток: фононный спектр, квадраты амплитуд и скоростей атомных колебаний и др. Все это сказывается на таких явлениях, как поверхностная диффузия, растекание (смачивание), плавление, теплоемкость, теплопроводность, рассеяние носителей тока на поверхности. Ослабление химических связей на поверхности приводит к росту амплитуд колебаний атомов на поверхности. Следовательно, для поверхностных реакций требуется меньшая энергия активации.

Одной из составляющих поверхностного взаимодействия является адсорбция (хемосорбция), причем адсорбционные явления определяют смачивание (в сочетании с подвижностью жидкости) и участвуют в формировании физического контакта, а также являются элементом образования адгезионных связей. Адсорбированная на поверхности молекула (ион) обладает повышенной энергией (ассоциативные формы присоединения), а пребывание в своеобразном переходном состоянии приводит к повышенной реакционной способности, поскольку энергия активации уменьшается как в результате удара, так и вследствие энергии сольватации (теплота адсорбции).

По модели Маделунга оксид обладает двумя типами центров. В отсутствие гидроксилирующего покрова незанятые орбитали катионов действуют как акцепторные поверхностные состояния — кислотные центры Льюиса, а орбитали ионов кислорода — как донорные поверхностные состояния (основные центры по Льюису). После гидроксилирования поверхности возникают центры Бренстеда.

Ион OH^- воды связывается с катионом (акцептируется неподеленная пара кислорода), а протон — легко отдается аниону (кислотный центр Бренстеда). Если протон притягивается сильнее к иону кислорода, чем OH^- к катиону, то вещество будет проявлять основные свойства. При дегибридизации поверхности незанятые орбитали катионов будут акцептироваться поверхностными состояниями (кислые центры Льюиса), а орбитали ионов

кислорода будут являться донорными поверхностными состояниями (основные центры Льюиса). Если поверхность гидроксильрована, то на ней содержится два типа кислотных центров. Если до гидратации на поверхности катионы являлись сильной кислотой Льюиса (акцепторы электронных пар), то ион OH^- будет прочно связан с катионом, а протон воды, связанный с гидроксид-ионом, может легко отдаваться, и кислород превращается в кислотный центр Бренстеда.

Наиболее прочные адгезионные взаимодействия реализуются на центрах микроскопических групп химически активных поверхностных атомов. На однородной поверхности возможны центры: а) атом с оборванной свободной связью — свободная связывающая орбиталь с большим сродством к электрону, занятая связывающая орбиталь с низким потенциалом ионизации (ковалентная активность); б) катион, нескомпенсированный с необходимым числом анионов и проявляющий сродство к электрону (ионная ненасыщенность); подобный центр может образоваться и при воздействии «сильного» электрического иона, возникающего при притяжении к центру полярных молекул, например воды. Плотность центров типа «а» и «б» равна практически плотности поверхностных атомов (10^{15} см^2). Другим типом являются центры на основе дефектов: в) центры на кристаллографических ступеньках (адсорбируемая частица взаимодействует сразу с группой атомов, в результате чего вероятность фиксации частицы может возрасти в сотни раз); д) центром может служить сочетание примесного атома с основными атомами поверхности. Последнее открывает возможность управлять активностью поверхности путем адсорбции необходимых ионов или же путем ионообменных процессов.

Адсорбция воды на наполнителе является элементарным актом адгезии, обеспечивающим смачивание, формирование физического контакта и начальный этап адгезии через прослойку жидкости.

Считают, что при адсорбции воды на алюмосиликатах имеет место ион-дипольное взаимодействие. Однако данные ЭПР (электронный парамагнитный резонанс) показывают частичное затягивание неспаренных электронов на решетку алюмосиликата или Al_2O_3 .

На поверхности оксидов существуют и более активные электроно-акцепторные центры, чем гидроксильные группы, способные образовывать водородные связи с молекулами воды, и адсорбция воды связана с образованием донорно-акцепторных связей [70].

Способность к образованию донорно-акцепторных связей возможна на поверхности кварцевого песка или других наполнителей. При донорно-акцепторной связи неподеленная пара электронов кислорода молекулы воды затягивается на свободную *d*- или *p*-орбиталь атома решетки с акцепторными свойствами, который приобретает отрицательный эффективный заряд. Образовавшийся диполь может быть существенно больше диполя молекулы воды.

Диполи связанных молекул воды изменяют дипольную слагающую работы выхода. При этом изменяются параметры поверхностных состояний, превратившихся в центры захвата дырок.

Прочность связи адсорбированной молекулы воды зависит от окружения атома акцептора (числа ОН-групп) и от числа (концентрации) носителей, локализованных на ближайших дефектах.

Парциальный заряд на кислороде определяет характер центра на кислороде и связан таким образом с электроотрицательностью катиона [71]. При щелочном катионе (электроположителен) кислород приобретает большой отрицательный парциальный заряд, и сильно проявляются основные свойства. Если катион электроотрицателен (Р), то связь будет ковалентной и парциальный заряд кислорода близок к нулю; оксид проявляет кислотные свойства (P_2O_5).

Для *d*-металлов взаимодействие с поверхностью может быть описано по схеме, характерной для ковалентных веществ — исходя из оборванных связей (сильная локализация связанного электрона).

Итак, у *d*-металлов снижение координационного числа у поверхностных атомов приводит к образованию поверхностного состояния, воспринимаемого как свободная связь. Таким образом, адгезия к металлу должна быть связана, видимо, с передачей электрона. Из изложенного вытекает, что адгезия цементирующих фаз к наполнителю реализуется или на основе кислотно-основного связывания как передача электронной пары (донорно-акцепторное взаимодействие), или на основе ковалентного связывания — передача электрона. У веществ с большой долей ионной связи адгезионные связи возможны также за счет электростатических взаимодействий.

Необходимо подчеркнуть, что на поверхности имеется «реакционный микрорельеф», где реакция одновременно реализуется и на основных и на кислотных центрах.

Силой кислотных и основных центров можно управлять, используя адсорбционные легированные и ионообменные процессы, а ковалентные связи можно усиливать путем адсорбции специфических ионов или молекул. Из изложенного вытекает важная роль ионообменных процессов и адсорбционного легирования в воздействии на адгезионные свойства наполнителей. Так, вводя на поверхность ион или воздействуя кислотами, можно изменить силу кислотных или основных центров, и следовательно, интенсивность адгезионных взаимодействий по типу кислотно-основного связывания.

Таким образом, важным резервом повышения адгезионной активности является управление химическими и электрическими свойствами поверхности наполнителя или склеиваемых поверхностей. Необходимо от эмпирических подходов перейти к разработке научно обоснованных приемов облагораживания поверхности наполнителя, к прогнозированию выбора ионообменных процессов для активации поверхности наполнителя.

Кислотно-основные свойства поверхности можно прогнозировать по модели Маделунга, учитывающей преимущественно ионную составляющую связи, или по значению парциального заряда. Качественно оба эти подхода согласуются. По модели Маделунга в ряду веществ с общим анионом поверхность с более кислотными свойствами будет формироваться для катионов с большим значением потенциала ионизации I .

По Танабе [71], функция кислотности $a \sim (r_a/r_k)I_2$, откуда следует, что чем выше ионный радиус (здесь r_a — радиус аниона кислорода; r_k — радиус катиона), тем меньше кислотность.

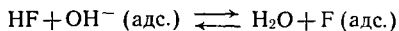
Оценку относительной кислотности производят по рассогласованности координационных чисел [72]. Так, если координация катиона по кислороду 6, а введен ион с координацией 4 (даже, если новый ион имеет аналогичный заряд), в окрестностях такого катиона будет избыточный положительный заряд. Эта область будет характеризоваться высоким сродством к электрону и представлять собой сильную кислоту, по Льюису (акцептор электронной пары) — сильное акцепторное поверхностное состояние. Если в окрестностях легирующего катиона создается из-за координационной рассогласованности отрицательный заряд, то такой центр будет нейтрализоваться протонами, например при воздействии кислоты. Если протоны могут отдаваться, центр будет проявлять свойства кислоты Бренстеда.

Использование ионообменной технологии воздействия на склеиваемые поверхности, на наш взгляд, эффективный прием, требующий изучения и промышленной реализации.

Обработка поверхностей кислотами или гидроксидами щелочных и щелочноземельных металлов позволяет пассивировать основные и кислотные центры. При обработке поверхности сильно электроотрицательными ионами, например ионами фтора, ее кислотность повышается.

Осаждение на поверхности ионов различной концентрации и с разными валентными характеристиками может повысить или понизить кислотность и основность центров. Введение на поверхность алюмосиликата ионов Li^+ , Na^+ (и, возможно, Mg) приводит к обмену с протоном из OH^- -группы (кислотность уменьшается). Далее, связанный с ионом решетки ион натрия (или магния) индуцирует на кислороде отрицательный заряд, уменьшает потенциал Маделунга в соседнем центре, где находится связанная с катионом OH^- -группа, и тем самым облегчает уход иона OH^- с данного участка поверхности. Видимо, это особенно будет проявляться при обработке наполнителя NaF .

При модифицированной поверхности фтором



В случае, если равновесие сдвинуто вправо, исчезнут основные центры, причем сильно электроотрицательный фтор привлечет к себе заряд соседнего катиона, т. е. индуцирует на катионе больший положительный заряд, что облегчит отдачу протонов

с соседнего центра — поверхность приобретает свойства сильной кислоты Бренстеда (в месте расположения протона потенциал Маделунга выше). В результате индуцирования заряда произойдет увеличение кислотности центров Льюиса.

Ион Na^+ из NaOH обменивается с протоном — кислотность уменьшается. Ион натрия, связанный с решеткой индуцирует избыточный заряд на кислороде, уменьшает потенциал Маделунга на соседнем центре, на котором находится ион OH^- , которому становится легче покинуть поверхность [72].

Для усиления кислотности используют инородные катионы, для которых характерны другие координационные и валентные характеристики, отличные от характеристик решетки, что в сущности равносильно созданию на поверхности «двумерных» смешанных оксидов.

Возможно также повышение кислотности с помощью смешанных оксидов — инородный ион на поверхности плохо конденсирован и возникают сильные кислотные центры. Введение на поверхность оксида инородного катиона вместо смешанных оксидов приводит к ионной конфигурации. Это простой и эффективный прием. Для определенных типов поверхностей, видимо, не исключена эффективность их обработки известковым молоком.

Изменение заряда на частицах дисперсной фазы, образующейся из клея, может способствовать «совмещению» с поверхностью наполнителя. Для этого надо, например, отрицательный заряд силанольных групп кварца заблокировать гидролизованными многовалентными катионами (Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+}), причем противоионами становятся анионы солей. Прочный органический слой на поверхности частиц кремнезема можно нанести с помощью реакции этерификации в органической среде [54].

Несмотря на слабую кислотность многие адсорбированные ионы прочно удерживаются. Полностью картина не ясна, но несомненно, что здесь действуют не только электростатические силы. При адсорбции однозарядных катионов (Na^+ , K^+ , NH_3^+), видимо, реализуется простой ионный обмен. Однако в зависимости от особенностей катиона механизм может различаться и в действие могут вступать силы, отличные от электростатических: а) ковалентные связи между катионом металла M^{m+} и силанольной группой $\text{Si}_s\text{OH} + (\text{H}_2\text{O})_n\text{M}^{m+} = \text{Si}_s\text{OM}^{(m-1)+} + \text{H}_2\text{O}_{n-1} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$; б) гидрофобные связи — за счет поверхностного натяжения воды, не смачивающей гидрофобные катионы — $(\text{C}_{116}\text{H}_{31})\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ [55].

Ионообменная сорбция катионов щелочных и щелочноземельных металлов к поликремниевым кислотам в кислой области увеличивается с возрастанием радиуса катиона: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Pb}^+ < \text{Cs}^+$; $\text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$. В щелочной области ряды обращаются. Это объясняется наличием d_π — p_π -сопряжения в цепях силоксановых (Si—O—M^+) связей. В результате кроме электростатического взаимодействия иона с поверхностью крем-

незема имеет место и ковалентное присоединение в связях $\text{SiO}^- \text{M}^+$, доля которого определяется основностью сорбируемого катиона [73].

Однако и при чрезвычайно малых концентрациях ионов в растворе возможно ингибирование и активация (в активные центры входит 1 % поверхностных атомов). Поэтому предложен новый способ — ингибирование или активация реакционной поверхности путем введения порошков труднорастворимых веществ или порошков металлов [75]. Известно, что при концентрации иона меди, равной $1/10000000$ (деионизированная вода), происходит осаждение меди на германии. Если учесть весьма малую растворимость силикатов *d*-элементов, можно предположить, что процесс осаждения весьма вероятен.

Повышение адгезионной активности цементирующих фаз можно осуществить, воздействуя на их состав, морфологию, удельную поверхность. Интересным направлением в этом плане является прививка цементирующим гидратным фазам других функциональных групп, например метильных или аминных. Так, известно прочное связывание метилового спирта силикагелем (сохраняется после прокалки при 400°C).

При адсорбции триэтиламина (органическое основание) связь реализуется через водородную, причем наружу обращены этильные группы. Эффективность такого подхода подтверждена экспериментально [75]. К этому же направлению относятся работы по модифицированию связей на основе неорганических полимеров органическими соединениями. Успешно ведется работа по модифицированию щелочных связей [76].

Места выхода дислокаций на поверхности, окруженные ионами и атомами примеси, являются активными участками поверхности. Следовательно, травление дислокационной структуры — способ повышения ее активности. Травитель — это растворитель, в котором кристалл нерастворим и не содержит активирующие примеси. Примесь должна вступать во взаимодействие с участками поверхности и образовывать комплексные соединения, переходящие в раствор. Травление реализуется, если катион активной части травителя образует комплекс с анионом кристалла или анион травителя — комплекс с катионом кристалла. На этой основе следует подбирать жидкость-травитель. Часто в качестве наполнителя используют кварц. Поскольку SiO_2 легко образует комплексы типа SiF_6^{2-} , травитель должен содержать F-ион (NaF). Сильно отрицательный атом фтора оттянет к себе электронную плотность с соседнего катиона, что вызовет индугирование на катионе большого положительного заряда и облегчит отщепление протона, если он имеется на соседнем центре ($\equiv\text{Si}-\text{OH} \longrightarrow \equiv\text{Si}-\text{O}^- + \text{H}^+$). Протон будет израсходован на гидратацию, и появление заряда повысит адгезию.

Адгезионные характеристики связующего можно прогнозировать, основываясь на особенностях химической связи в цементирующей фазе. Если за основу адгезионной активности взять

произведение ионного потенциала z на характеристику способности катиона образовывать ковалентные связи c [78], то по величине $zc/100$ катионы двухвалентных металлов располагаются в ряд, из которого вытекает, что высокой адгезией будут обладать системы, в которых образуются фосфаты Cu , Zn , Mg . Практика подтверждает этот вывод: фосфатные цементы обладают высокой адгезией, если образуются фосфаты Mg или Cu . Учет роли аниона цементирующей фазы должен основываться на поляризуемости аниона или электроотрицательности центрального атома аниона [79]. Исходя из этих положений, высокой адгезией должны обладать фосфатные и силикатные цементы и связки.

Ниже приведены электростатические (z^2/r) и ковалентные ($c = I - L$ — разность между суммарным потенциалом ионизации I и теплотой гидратации L) характеристики некоторых ионов [78]:

Ион	z^2/r	c , кДж	Ион	z^2/r	c , кДж
Li^+	1,28	-12,6	Cu^{2+}	4,88	565,1
Na^+	1,0	71,2	Zn^{2+}	4,82	661,4
K^+	0,75	79,5	Cd^{2+}	3,88	653,0
Vc^{2+}	11,74	142,3	Pb^{2+}	3,03	347,4
Mg^{2+}	5,12	234,4	Mn^{2+}	4,40	368,4
Ca^{2+}	3,78	117,2	Fe^{2+}	4,82	351,6
Sr^{2+}	3,15	138,1	Co^{2+}	5,12	573,5
Ba^{2+}	2,80	129,8			

Яцимирский делит катионы по ковалентной характеристике на три группы: 1) с низкими значениями c (примерно 20 для однозарядных и 30 для двухзарядных); 2) со средними значениями c (75—90 для двухзарядных); 3) с высокими значениями c (около 60 для однозарядных и более 135 для двухзарядных). Первая группа катионов взаимодействует преимущественно с донорными атомами лигандов, вторая способна к донорным связям с кислородом и легко образует координационные связи с донорными атомами азота, третья образует прочные связи с донорными атомами серы, азота, меди, цинка.

Комплексообразование на поверхности, как видно из изложенного, играет важную роль в формировании адгезионных связей. При получении композитов на основе неорганических клеев вклад адгезии в формирование физико-механических свойств материала существен. Поэтому прогнозировать механические свойства таких материалов можно, основываясь на энергетических характеристиках цементирующих фаз или на адгезионных поверхностных связях. Этот принцип развит в работах Барвинок, Сычева, Касабян на примере клеев на основе соединений элементов IV группы (см. например, [81]); в этой работе анализируются и другие химические и кристаллохимические аспекты, определяющие свойства композитов на основе неорганических клеев-связок.

Ковалентная связь металл — лиганд становится важной в комплексах сравнительно электроотрицательных металлов — под-

группы олова и свинца. При образовании соединений низших валентностей часть валентных электронов используется для услиения образовавшихся связей, что способствует дальнейшей делокализации электронов и упрочнению связей. Поэтому высокие физико-механические характеристики, достигаемые в системах на основе соединений свинца (II), связаны со значительным участием ковалентной составляющей в образовании комплексных соединений, являющихся цементирующей фазой.

Для характеристики связей $M-O$ в гидроксокомплексах часто используют данные о связи $M-O$ в оксидах. Полярность связи $E-O$ можно охарактеризовать значением парциального заряда на кислороде (по Сандерсену, парциальный заряд — мера различия электроотрицательностей атомов, образующих соединения). Значение парциального заряда на кислороде в оксидах является периодическим свойством и характеризует химические (кислотно-основные) и физические (температуры плавления) свойства. Как показал эксперимент, этот подход применим и для связей на основе элементов IV группы — значения прочностных показателей коррелируют со значениями энергии связи $E-O$ и длинами связи $E-O$ в твердых оксидах. Следовательно, понижение прочностных свойств в ряду связей силикатная → германатная → станнатная можно связать с уменьшением энергии связи $E-O$ в этом направлении и с увеличением длины связи $E-O$ в оксидах.

Уже отмечалось, что свойства материалов на основе растворов неорганических полимеров (связок) в значительной степени определяются образованием адгезионных контактов связки с наполнителем. Адгезионные контакты могут возникать при кристаллизации связки на поверхности наполнителя (достройка кристаллической структуры наполнителя). Оптимальные результаты достигаются, если полимерные частицы в растворе или частицы золя и наполнитель имеют схожие структуры. Так, хорошие прочностные показатели получены при использовании в качестве жидкости затворения золя гидратированного диоксида олова с наполнителем MgO . Золь при твердении кристаллизуется в виде касситерита, имеющего полимерную структуру, в которой атомы кислорода образуют искаженный октаэдр вокруг атома олова. В решетке оксида магния атомы магния также находятся в октаэдрическом окружении атомов кислорода.

При использовании связки, взаимодействующей с активным отвердителем, процесс срастания частиц образующихся цементирующих фаз определяется реакцией поликонденсации, которая существенно зависит от pH. Поэтому для возникновения фазовых контактов в растворе должны находиться также полимерные ионы, которые могли бы взаимодействовать с наполнителем с образованием связи $E-O-E_1$, где E , O , E_1 — элементы, входящие в связку, растворитель и наполнитель.

Как видно из изложенного, существуют многочисленные способы влияния на адгезионную активность неорганических клеев,

причем эти способы имеют хорошее теоретическое обоснование. Применительно к конкретной задаче должен выбираться тот или иной прием, что позволит существенно повысить активность клея или улучшить параметры клеевого соединения или материала.

ОТВЕРДЕВАНИЕ КЛЕЕВ — РАСТВОРОВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Как показано выше, клеи-связки — это предколлоидные переходные пересыщенные метастабильные состояния структурированных растворов неорганических полимерных ионов, часть которых находится в предзародышевом состоянии. Переход в коллоидное состояние таких растворов является промежуточным этапом отвердевания, после которого следует межзерновая конденсация, т. е. конденсация уже твердых коллоидных частиц. Это связано со стремлением системы к минимуму поверхностной энергии, что приводит к уменьшению удельной поверхности. Поэтому после перехода связки в зольное состояние протекают самопроизвольные процессы взаимодействия между субчастицами (микрочастицами), например, в результате поликонденсации поверхностных групп, ион-дипольного и диполь-дипольного взаимодействия.

При соприкосновении частиц кривизна в месте контакта имеет большее отрицательное значение, в результате чего растворимость в этом месте будет меньше, чем около выпуклых частей частиц. Поэтому вещество будет переходить с поверхности частиц в места их контакта, объединяя частицы в целое — происходит сращивание.

В связках следует различать две стадии полимеризационных процессов. Первая стадия — это параллельно протекающие процессы синтеза полимерных образований (ассоциаты, макромолекулы) и формирования связки — раствора полимера. В основе их могут лежать гидролитическая полимеризация или полимеризация на основе sp - или sp^2 -гибридизации. Второй стадией является дальнейшее увеличение степени конденсации, приводящее к отвердеванию.

В полимеризационных процессах процесс заканчивается, если кончается мономер (или если произошла дезактивация активных центров). С этих позиций при формировании связки процесс заканчивается, потому что израсходованы компоненты, составляющие полимерные образования. Таким образом, степень полимерности образований при формировании связки определяется растворимостью соли (если солеобразующие компоненты взяты в избытке). Если теперь взять гидроксид или оксид другого металла, то в результате его растворения полимерность образований в растворе будет повышаться и произойдет отвердевание связки по одному из механизмов. При этом возможен распад раствора и переход в дисперсию в результате укрупнения линейных или цепных образований и их грануляции, происходящей, видимо,

главным образом по поликонденсационному механизму. В дальнейшем механизм отвердевания аналогичен отвердеванию вяжущих дисперсий [81]. Кроме того, отвердевание связки возможно вследствие образования сшитых полимерных цепей или своеобразных неорганических сополимеров (отвердевание в результате введения отвердителя, обычно оксида).

Ранее нами показана возможность остеклования связок [82]. Это наблюдалось при превышении некоторой пороговой концентрации для растворов оксихлоридов и оксисульфатов хрома, основой полимеризации которых является гидролитическая полимеризация. В отвердевании фосфатных связок существенную роль играет то, что выделяющиеся при твердении цементирующие фазы имеют аморфную структуру, облегчающую образование когезионных связей за счет разупорядоченности фазы на поверхности. Кроме того, следует обратить внимание на высокую подвижность структурных элементов аморфных фаз, а также их термодинамическую нестабильность и значительную поверхностную энергию. Все это вкуче является движущей силой отвердевания.

Отвердевание связки часто требует тепловой активации, поскольку протекает по поликонденсационной схеме с разрывом связей. Однако среди связок имеются системы, твердеющие и без нагрева — механизм их конденсации связан не только с поликонденсацией, но и с образованием координационных связей.

Рассмотрим сначала некоторые вопросы формирования прочностных свойств материалов на основе водных связок и других полярных жидкостей, используемых как связующее при таблетировании, грануляции или формовании сырца в керамической, огнеупорной, абразивной, медицинской промышленности.

Воду или другие простые жидкости можно рассматривать как клей-связки. Процессы отвердевания водных дисперсий, где дисперсная фаза — склеиваемый материал, имеют специфику, которая аналогична некоторым явлениям при отвердевании растворов неорганических полимеров.

В результате воздействия поверхности твердого тела на жидкость происходит ориентация молекул жидкости, причем эффект ориентации распространяется до десятков нанометров для жидкостей с низкой молекулярной массой и до сотен нанометров для жидкостей с высокой молекулярной массой. Ориентация молекул приводит к упорядочению структуры, что повышает когезионные свойства жидкости, увеличивает ее вязкость и эластическую прочность в тонких пленках. Наличие на поверхности полярных компонентов усиливает этот эффект. Специфическое состояние пленочной воды близко к свойствам квазитвердого тела, что вряд ли может быть связано только с молекулярными силами.

Механизм возникновения в материале прочности рассмотрен [83] на основе водных прослоек. В формировании механических свойств материалов, полученных на основе воды как связки,

участвуют капиллярные силы и водородные связи различных энергетических характеристик. Молекулы воды с гидроксильной поверхностью наполнителей, например кремнезема или корунда, могут взаимодействовать и по координационному механизму [82] или через сильные водородные связи с гидроксильными группами. Поэтому прочность мостиковых водных контактов определяется когезионными свойствами воды, а не адгезионными связями вода — поверхность твердого тела. Когезионные свойства жидкости в дисперсионной системе есть функция расстояния от поверхности твердого тела.

Исследования на модельной системе вода — бентонит, геометрия частиц которого позволила произвести расчет толщины водных прослоек, показали, что связь между прочностью изделия и расчетной толщиной пленок воды описывается уравнением:

$$\sigma_{сж} = a n^{-b}$$

Здесь $\sigma_{сж}$ — прочность при сжатии; n — число монослоев воды в контакте; a, b — коэффициенты.

Существенный вклад в адгезию водных пленок к твердой фазе вносит также образование двойного электрического слоя. Природа его связана с односторонним переходом электронов через границу раздела фаз вследствие различия электростатических потенциалов, ориентации на поверхности контакта адсорбированных функциональных групп противоположной полярности и поляризации молекул воды под воздействием полей твердой фазы.

Как уже отмечалось, важным условием образования хорошего клевого шва является выделение цементирующих фаз в аморфном состоянии.

Существуют также представления, согласно которым при осаждении вещества из раствора сначала выпадают аморфные осадки, а затем они приобретают кристаллическое строение. Исследования Каргина и сотрудииков [84] показали, что образование аморфных частиц при синтезе коллоидных систем скорее правило, чем исключение.

Фактор, определяющий характер и размер частиц осадка, — пересыщение раствора. Коэффициенты пересыщения для хорошо растворимых солей не превышают 1,5. Растворы с особо высокой степенью пересыщения образуют малорастворимые вещества. Чем выше степень пересыщения (меньше устойчивость пересыщенного раствора, меньше индукционный период), тем больше вероятность выделения твердой фазы в аморфном состоянии. Чем труднее растворимо вещество, тем более высокая степень пересыщения наблюдается в растворе, в котором оно образуется в результате химической реакции. Хорошо же растворимые вещества выделяются из своих пересыщенных растворов в виде кристаллов. Коэффициенты пересыщения (K) при этом малы.

На процессы отвердевания оказывает влияние взаимодействие ионов с координирующими молекулами воды. Акваионы обра-

зуются в результате донорно-акцепторной связи $M \leftarrow : \text{O} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array}$

Такие комплексы гидратированы следующим слоем молекул воды посредством водородных связей и могут являться основой межзерновых контактов, выполняя «замковые» функции. Чем выше заряд и меньше размеры катиона, тем выше его акцепторная

способность и прочнее как связь $M \leftarrow : \text{O} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array}$, так и во-

дородная связь координирующей молекулы воды с другими молекулами или ионами, поскольку тем сильнее поляризуется связь O—H в координирующих катион молекулах.

Аналогично образованию аквакомплексов в растворе при твердении образуются своеобразные «поверхностно-замковые аква-комплексы», где координируются катионы поверхности, в резуль-

тате образуются межзерновые контакты $M \text{ (пов.)} \leftarrow : \text{O} \begin{array}{l} \text{H} \cdots \text{O} \text{ (пов.)} \\ \text{H} \cdots \text{O} \end{array}$

Если расстояние между поверхностными атомами $> 0,5\text{--}0,6$ нм,

то контакт будет иметь структуру $M \text{ (пов.)} \leftarrow : \text{O} \begin{array}{l} \text{H} \cdots \text{O} \text{ (пов.)} \\ \text{H} \cdots \text{O} \end{array}$

и прочность его будет ниже.

Для растворимых стекол или клеев-зольей на основе SiO_2 возможен выход на поверхность иона кремния (на углах, ребрах),

и контакты на основе $=\text{Si} \leftarrow : \text{O} \begin{array}{l} \text{H} \cdots \text{O} = \\ \text{H} \cdots \text{O} \end{array}$ будут

весьма прочными. Однако вследствие укрытия кремния в «шубу» из ионов кислорода (тетраэдры SiO_4), концентрация кислорода на поверхности будет выше. Гидратация анионов осуществляется путем водородной связи. Следовательно, существенную роль будут играть контакты типа:

$\text{Si} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \text{ (пов.)} \leftarrow : \text{O} \begin{array}{l} \text{H} \cdots \text{O} \text{ (пов.)} \\ \text{H} \cdots \text{O} \end{array}; \text{Si} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \text{ (пов.)} \leftarrow : \text{O} \begin{array}{l} \text{H} \cdots \text{O} \text{ (пов.)} \\ \text{H} \cdots \text{O} \end{array}$

По возрастанию прочности водородной связи анионы располагаются в ряд SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{SiO}_4^{\cdot-}$. Эти данные коррелируют с выводом: связующие на основе сульфатов менее прочны, чем связующие на основе фосфатов и силикатов.

Часто отвердевание проходит этап студня, синерезис которого уже приводит к отвердеванию. Для студней характерна высокая обратимая деформация при отсутствии текучести — благодаря очень прочным связям между частицами. Кроме того, из-за упругого изгиба макромолекул и их способности изменять конформацию студни способны к высокому обратимому удлинению [85]. Так, при выделении в результате обменных реакций (концентри-

рованный сульфат марганца — роданид бария) аморфного сульфата бария такая система застудневает, превращаясь в упругий гель [86].

Загустевание клеев возможно при введении электролитов, что связано с образованием поперечных связей, не обязательно химической природы, так как появляющиеся в этом случае студни при нагревании переходят в вязкотекучий раствор.

Целый ряд клеев-связок отверждается при нагревании. При нагревании возможно течение гидролитических реакций, приводящих к образованию твердых веществ, так как константа равновесия суммарной реакции с повышением температуры увеличивается. При гидролизе могут осаждаться гидроксиды, гидратированные оксиды и оксиды металлов. Так, нитраты железа (III) можно довести до такой концентрации и pH, что примерно при 80 °С из них будет осаждаться $\text{Fe}(\text{OH})_3$, в интервале 80—120 °С — $\text{FeO} \cdot \text{OH}$ (гетит) и при более высоких температурах — Fe_3O_4 (гематит) [87].

В более сложных системах в реакциях осаждения может принимать участие и анион. Так, в сульфат-бисульфатных системах имеется тенденция к осаждению при нагревании основных сульфатов. Если присутствуют другие катионные формы, возможно осаждение основных двойных солей [88].

Для кислых связок существует область pH, отвечающая осаждению основных солей, основных двойных солей. Этого значения pH можно добиться, изменяя pH в результате взаимодействия с отвердителем (активный наполнитель) или нагревая связку — нагревание вызывает сдвиг равновесия раствор — твердое вещество в сторону низких pH.

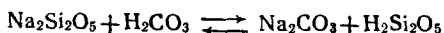
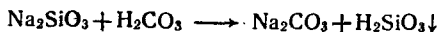
Для связок типа растворимых стекол возможно отвердевание в результате реакций с отвердителем, который медленно поставляет в раствор ион, приводящий к образованию нерастворимых силикатов, обычно в аморфном состоянии. Для этого используют соли металлов II, IV, VI групп или *d*-металлов. Часто, чтобы кинетика процесса протекала более плавно, применяют труднорастворимые соединения.

Перешедший в раствор кремний (в виде низкомолекулярных кремниевых кислот) может участвовать в ряде процессов: а) в результате поликонденсации с поверхностными группами наполнителя (SiO_2) переходит из раствора и достраивает поверхность наполнителя; б) то же на поверхности цементирующих частиц; в) взаимодействует в растворе с ионами с образованием труднорастворимых соединений.

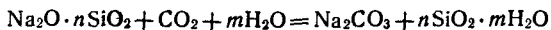
Отвердевание связки на основе растворимого стекла протекает по следующим схемам.

1. При повышении температуры: раствор $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \longrightarrow$ испарение воды, коагуляция, поликонденсация $-\overset{|}{\underset{|}{\text{Si}}}-\text{OH} + \text{OH}-\overset{|}{\underset{|}{\text{Si}}}-$ с образованием более высокой степени конденсации.

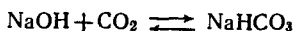
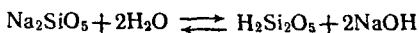
2. При изменении рН среды, например, идут процессы [89]:



Возможна реакция:

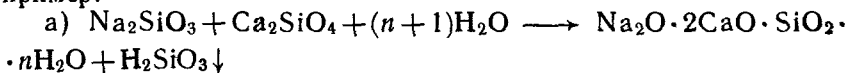


Некоторые специалисты считают, что основой отвердевания связки является гидролиз силиката натрия:



В результате образования гидрокарбоната натрия щелочность раствора понижается, и равновесие гидролиза сдвигается вправо. То же самое происходит при введении наполнителей, например SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , которые изменяют рН локально при контакте раствор — зерно, и происходит образование поверхностных соединений.

3. При воздействии на раствор твердых отвердителей, например:



б) $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{бумага (целлюлоза)} \longrightarrow$ Впитывание, комплексообразование, поверхностные соединения (OH^- -группы в целлюлозе $+ \text{Na}_2\text{SiO}_3 \rightarrow \text{Na} - \text{O} - \text{Ц}$, где Ц — остаток целлюлозы).

Таким образом, отвердевание связки из растворимого стекла обусловлено превращением ее в дисперсную систему, твердая фаза которой в момент выделения обладает вяжущими свойствами.

По данным Коршака при гелеобразовании кремниевых кислот происходят два типа процессов: образование зародышей с помощью водородных (силоксановых) связей и контактообразование между зародышами сначала посредством водородных связей между молекулами воды и силанольными поверхностными группами соседних зародышей ($\equiv \text{S} - \text{OH} \dots$

$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \end{array}$ $\dots \text{HO} - \text{Si} \equiv$) с последующей поликонденсацией $= \text{Si} - \text{O} - \text{Si} =$, что является причиной синерезиса и упрочнения системы с одновременной усадкой. При повышенных значениях рН такой процесс затруднен из-за значительного отрицательного заряда поверхности, что препятствует взаимодействию между силанольными группами. Однако образование мостиковых связей между зародышами все же возможно из-за полидисперсности, температурных и рН локальных флуктуаций. При высокой концентрации твердой фазы (как исходной,

так и связанной в гидратные фазы) двойные слои могут перекрывать. По Дерягину, гетерокоагуляция возможна и при одинаковом заряде частиц, если значение поверхностного потенциала различается у сближающихся частиц. В этом случае электрическое отталкивание сменяется на близких расстояниях притяжением.

Прямое экспериментальное исследование контактообразования в золевых системах проведено в работе [90]. Показано, что при $pH=7$ между частицами кварцевого стекла (нити) в золях кремнезема возникают прочные фазовые контакты срастания благодаря выделению аморфного кремнезема из дисперсной среды золя — пересыщенного раствора по отношению к вводимым частицам кварцевого стекла.

Далее показано [91], что вероятность срастания увеличивается с ростом пересыщения. Кварцевые нити выдерживали в золе SiO_2 (30 мин) под углом 90° и поджигали ($1 \cdot 10^{-4}H$, 100 с); массовая доля золя составляла 0,6 %, $pH=7$. Золи получали нейтрализацией растворов силикатов натрия ($SiO_2/NaO=2,8$) соляной кислотой. pH золя изменяли от 1,5 до 10. При этом изменялась скорость реакции поликонденсации монокремниевой кислоты [99], что сказывалось на концентрации растворенного кремнезема. В области $pH > 2$ поликонденсация проходила в результате реакции между мономером и отрицательно заряженными ионами:

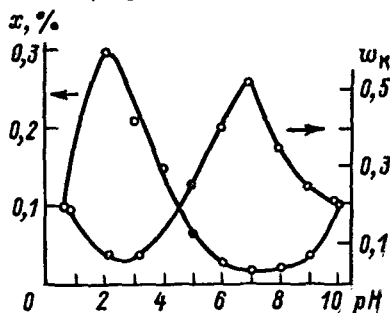


В интервале $pH=6 \div 8$ в растворе наблюдалась низкая концентрация растворенного SiO_2 вследствие высокой скорости поликонденсации (рис. 7). Вероятность срастания также есть функция пересыщения. Однако фактор скорости поликонденсации более важен. Следовательно, роль отвердителей сводится не только к поставке в систему ионов, образующих нерастворимые соединения, но и влияющих на pH : снижение pH в системе способствует ускорению поликонденсации и, следовательно, образованию контактов срастания.

Интересную информацию о таких процессах дает работа [93]. Методом светорассеяния и малоуглового рентгеновского рассеяния исследовано структурообразование (образование гелей из золей) в гидрозольях SiO_2 , полученных из растворов силикатов натрия (гидрозоль 1), и гидрозольях SiO_2 , модифицированных оксидом алюминия — алюмосиликатных золях (гидрозоль 2).

Первичные частицы золя имеют средний размер $1,5 \cdot 10^{-7}$ см.

Рис. 7. Вероятность возникновения фазового контакта w_k в зависимости от pH и массовой доли $SiO_2(x)$, растворенного в дисперсной среде.



Гелеобразование осуществляется в результате агрегации с образованием рыхлых агрегатов, по Фролову [94] — поликонденсации поверхностных силанольных групп, а не за счет роста агрегатов путем выделения кремнезема из раствора. Скорость агрегации до формирования геля (до потери текучести) в гидрозолях 1 выше, чем в гидрозолях 2. К моменту потери системой подвижности средний размер частиц (агрегированных) в гидрозолях 1 составлял — $6,5 \cdot 10^{-6}$ — $8,5 \cdot 10^{-6}$ см, а в гидрозолях 2 от $4 \cdot 10^{-6}$ до $6 \cdot 10^{-6}$ см при концентрации $(2 \div 1,5) \cdot 10^{-2}$ г/см³.

Авторы работы [95] считают, что только химические процессы в коагуляционных структурах коллоидного кремнезема, происходящие в адсорбционных слоях с катионами разной природы (ионообменные адсорбционные слои) без образования фазовых слоев и контактов на их основе, не могут быть причиной возникновения высокой прочности дисперсных структур в вяжущих гидратационного отверждения. Для дисперсных структур с коллоидным кремнеземом свойственна низкая вероятность срастания до фазовых контактов.

Отвердевание кислотных связей типа гидроксохлоридных связано со сдвигом равновесия гидролиза в сторону гидролитической катионной конденсации, конечными продуктами которой будут гидроксиды: $ZnOHCl + H_2O \longrightarrow Zn(OH)_2 + HCl$ [44].

При использовании гидроксохлоридов в зависимости от характера порошков наблюдается различное их взаимодействие: для шамота и кварцевого стекла — преимущественно адгезионное, а для магнезиальных порошков — химическое. Переход гидроксохлорида в нерастворимое состояние в алюмосиликатных и кварцевых шихтах происходит под действием температуры, точно так же, как и у исходного гидроксохлорида. В присутствии магнезиальных порошков гидроксохлорид разлагается.

Особняком стоит использование в качестве связей легкоплавких неорганических полимеров типа элементарной серы, которые находятся в жидком состоянии только после плавления. Такие системы напоминают металлические припой, и их применение связано со смачиванием — адгезией в жидком состоянии и последующим переходом в твердое состояние в результате охлаждения. При получении материалов серу расплавляют, а затем жидкую связку охлаждают, в результате чего она отвердевает и превращается в аморфное или кристаллическое тело, способное к пластической деформации. Поскольку у наполнителя и связки разные коэффициенты расширения, при охлаждении в связке возникают остаточные напряжения, что может существенно снизить прочностные свойства изделий.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КЛЕЕВ

Впервые проблема прогнозирования возможности получения неорганических клеев рассмотрена Сычевым и Архинчеевой [96], причем сам подход, принципы и результаты этой работы не поте-

ряли значения и в настоящее время. В этой работе затрагивалось главным образом прогнозирование возможности формирования в водных растворах полимерных образований по принципу аналогии. В последние годы в проблему в целом внесли определенный вклад работы Барвинок и Сычева [80], а также Сватовской и Сычева [97].

Для клея-связки необходимо повышение степени конденсации, приводящее к образованию гидратных фаз, как условию появления вяжущих свойств. Следовательно, закономерности проявления вяжущих свойств [81] лежат в основе прогноза соединений, дающих связку, при введении ограничений, связанных с растворимостью и склонностью к полимеризации.

Таким образом, прогнозирование соединений, способных давать неорганические клеи, должно включать учет: а) закономерности проявления вяжущих свойств; б) растворимости (необходима высокая растворимость); в) способности при растворении к гидролитической полимеризации; г) способности к образованию полимерных анионных образований путем поликонденсации. При этом прогнозирование должно основываться на периодической системе, поскольку зависимости температуры плавления, радиусов ионов, потенциалов ионизации, энергии гидратации ионов от атомного номера выражаются периодически повторяющимися максимумами и минимумами.

Наличие гидратных фаз — комплексных соединений (кристаллогидратов) является необходимым условием проявления вяжущих свойств. Поэтому в основе прогнозирования лежит возможность образования кристаллогидратов как комплексных соединений [97]. В начале главы анализируются некоторые вопросы проявления вяжущих свойств с позиций образования клея-связки, поэтому остановимся на проблеме уже с учетом изложенного.

Ионы, в состав которых входят гидроксильные группы или атомы кислорода и несколько атомов металла или неметалла — полиоксоионы ($\text{Be}_3^-(\text{OH})_3^{3+}$, ThOONTh^{5+} , $\text{Zn}_2\text{OH}^{3+}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

Полиоксокатионы образует большинство металлов со степенями окисления от +2 до +4. Полиоксоанионы образуют преимущественно неметаллы со степенями окисления от +3 до +6 [98].

Полиионы с частично ковалентной связью более прочные, чем полиионы только с ионной связью. Появление частично ковалентной σ -связи уменьшает эффективный электростатический заряд на атомах и электростатическое взаимодействие. По линии притяжения уменьшение взаимодействия компенсируется появлением ковалентной σ -связи, а понижение отталкивания ничем не компенсируется. Поэтому полиионы со смешанной связью более устойчивы.

Наличие частично ковалентной связи приводит к гидролитической полимеризации ионов Cd^{2+} и к отсутствию ее у ионов Ca^{2+} . Отсутствие полимеров у ионов Hg^{2+} и Tl^{3+} связано с наличием линейной *sp*- и *ds*-гибридизации. Большая устойчивость по-

лимерных ионов Si^{2+} по сравнению с соседними элементами связана с эффектом поля, упрочняющим связи, ориентированные по прямым углам. Образование полимеров при гидролизе связано с убылью энергии Гиббса и уменьшением энтропии. Поэтому нагрев должен сдвигать процесс в сторону деполимеризации. При увеличении ионной силы раствора равновесие $n\text{MA}^z \longrightarrow (\text{MA})_n^{nz}$ (где $\text{A}=\text{OH}$ или O) сдвигается в сторону образования полиоксикатионов.

Полиоксианионы характерны для элементов с неметаллическими свойствами. При переходе от простого аниона к полианиону одна из орбиталей кислорода превращается из π - в σ -орбиталь.

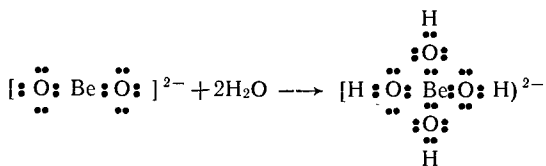
Полианионы образуются между центральным атомом и атомом кислорода в следующих случаях:

а) если разница в прочности π -связей $\text{M}-\text{O}$ и $\text{M}=\text{O}$ мала (для $\text{Si} - 0,01$, для $\text{C} - 0,11$, для $\text{N} - 0,13$);

б) чем меньше степень окисления центрального атома (при $+7$ и выше полианионы не образуются);

в) если в растворе образуются электронейтральные частицы недиссоциированной кислоты (для этого кислоты, отвечающие анионам, должны быть достаточно слабыми).

Понижение температуры и увеличение ионной силы раствора смещает равновесие в сторону образования поликатионов. Известна полимерная структура метасиликат-иона $(\text{SiO}_3^{2-})_n$. Оксианионы металлов с низкими степенями окисления (BeO_2^{2-} , AlO_3^{3-} , ZnO_2^{2-} , SnO_2^{2-}) невозможно описать валентными схемами — и в твердых веществах валентная оболочка центрального атома частично заполнена электронами, предоставляемыми атомами кислорода окружающих частиц. В водном растворе такие оксианионы превращаются в гидроксокомплексы. Гидроксогруппы и координированные вокруг иона молекулы воды поставляют электроны для валентной оболочки центрального атома:



Если степень окисления переходного элемента в оксианионе меньше номера группы, имеется ненасыщенность валентности, и часть валентных электронов не вовлекается в химическую связь. Так, в валентной оболочке иона CrO_3^{3-} имеются три несвязывающих d -электрона. Такие анионы должны быть склонны к полимеризации по аналогии с CrO_3^{3-} (MoO_3^{3-} , WO_3^{3-} , V , Nb , SiO_3^- , SnO_3^- , PbO_3^- , GeO_3^- , Ti , Zr , Al , Ga , Zn).

Если у аниона, содержащего гидроксильную группу $\text{X}-\text{OH}$, в водном растворе происходит разрыв связи $\text{X}-\text{O}$, то это признак проявления основных свойств, при разрыве связи $\text{O}-\text{H}$ — кислотных свойств, если возможно (в зависимости от реагента) то или дру-

гое — амфотерных. Прочность O—H в X—O—H тем слабее, чем больше ионный потенциал элемента X; в этом случае происходит смещение связывающих электронов в сторону атома X и оттягивание их от атома водорода, что обуславливает силу кислоты; сила кислоты тем выше, чем выше степень окисления элемента в анионе (для кислот одного и того же элемента). В пределах подгруппы ионный потенциал уменьшается сверху вниз (размер атома растет, формальный ионный заряд неизменен — отношение заряда иона к радиусу уменьшается). Это затрудняет разрыв связей O—H, т. е. диссоциацию кислот. При переходе по периоду слева направо заряд растет, а размер атома уменьшается. Кислородсодержащие кислоты наиболее диссоциированы у элементов VII группы. Следовательно, возможны анионные полимеры — силикатные, фосфатные, сульфатные, хроматные, молибдатные, вольфраматные, ванадатные, танталатные. Катионные полимеры образуют Be(II), Al(III), S(IV), Zr(IV), Cr(III), Mo(V), Fe(III), Co(III), Ni(II), Ru(IV), Cu(II); ионы *f*-элементов, ионы постпереходных металлов — Ge(III), Sn(II, III, IV), Pb(II), Sb(V), Bi(III).

Для главных подгрупп системы в химии *s*- и *p*-элементов участие *d*- и *f*-электронов достаточно характерно. Это связано с возбуждением *3p*-электронов при образовании соединений до *3d*-состояний и *3p*, *3d*-гибридизацией. Движение сверху вниз в системе приводит к нарастанию координационных чисел, связанному с увеличением числа σ -связей в результате все большего вхождения сначала *p*-, а затем *d*- и *f*-состояний в состав внешнего слоя электронов, что и меняет формулы и стехиометрию соединений.

Кислородные мостики по энергетическим соображениям характерны для химии Si и P. Химия кремния характеризуется сложными пространственными каркасами с Кч 4 и 6, возникающими вследствие частичного разрыва кратных связей и новой гибридизации с участием *d*-состояний. Для фосфора способность к полимеризации менее ярко выражена, и прочность связей в полимерах меньшая; и то, и другое еще ниже для серы.

Анионы элементов 2-го периода плоские — BO_3^{3-} , CO_3^{2-} , NO_3^- ; типы симметрии — линейные, согнутые, треугольные, тетраэдрические. Анионы элементов 3-го периода SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- — только тетраэдрические; типы симметрии — тетраэдры, октаэдры. Способность к образованию полимерных образований падает при снижении заряда аниона [99].

Растворы неорганических полимеров часто стеклуются. Поэтому явления, приводящие к стеклообразованию, должны учитываться при прогнозировании возможности получения новых неорганических клеев.

Для оксидов существует корреляция между склонностью к стеклованию и типом связи, характеризующей разностью электроотрицательностей. Вещества, как простые, так и сложные, с преобладанием ковалентной связи или со смешанной связью в опре-

деленных условиях способны давать насыщенные молекулярные ассоциаты и существовать в стеклообразном состоянии.

Стеклообразное состояние характеризуется искажением длин связей и углов, поэтому [100] стекла не могут образовываться из соединений с чисто ковалентными связями, для которых характерна направленность, а следовательно, и постоянство длин связей и углов. Вещества с чисто ионными или металлическими связями не дают стекол, так как для них не характерна направленность. Поэтому стекла образуются из вещества со смешанной связью: ионно-ковалентной (SiO_2 , B_2O_3), ковалентно-вандерваальсовой (органические соединения Se, S, у которых ковалентные связи в цепочечных структурах и вандерваальсовы между цепочками).

Энергия связей M—O в определенной степени — критерий стеклообразования. Энергия вязкого течения для расплавов SiO_2 , B_2O_3 равна 25—30 $RT_{\text{пл}}$. Однако ненасыщенные связи примесей и процессы на границе раздела фаз могут снизить энергетический барьер кристаллизации.

Существенную роль при стеклообразовании играет прочность связи [101]. Поскольку перегруппировка связей при кристаллизации включает разрыв связей M—O , должна существовать корреляция между прочностью связей M—O и способностью к стеклообразованию: стекла дают вещества с высокими значениями прочности связи M—O (от 335 до 500 кДж/моль).

Прогнозирование образования полимерных форм в растворах рассмотрел Тило [102]. Согласно Тило, равновесие полимеризации устанавливается в водном растворе, если концентрация недиссоциированных мономеров высока. Поэтому сильные кислоты и основания, содержащие в низких концентрациях недиссоциированные момеры, не представляют интереса при получении клеев-связок, так как формируют конденсированные образования только в безводных средах. При получении клеев-связок ориентируются на слабые основания и кислоты, способные конденсироваться в водных средах. Тило считает, что конденсация гидроксидов протекает тем легче, чем больше ионные радиусы центральных атомов, т. е. она связана со степенью ионности связи центрального атома в кислородных соединениях. Чем больше радиусы центральных атомов, тем больше между ними расстояние и тем меньше силы отталкивания в группах X—O—X . Однако это только приближенная оценка. Отклонения видны на примере Al и Sr.

Более общий подход в работе [103]. Поскольку изменение типа связи в ряду ионная \rightarrow смешанная \rightarrow ковалентная сопровождается изменением координационного числа $K_{\text{ч}}$, должна быть корреляция между $K_{\text{ч}}$ твердой фазы и схемой проявления вязущих свойств (цементы — связки).

Анализ большой группы химических соединений разных классов показал, что при отношении $r_{\text{к}}/r_{\text{а}} = 0,12 \div 0,25$ солевые системы способны образовывать вязкие растворы — связки. С точки зрения кристаллохимии — это область образования линейных и плоских

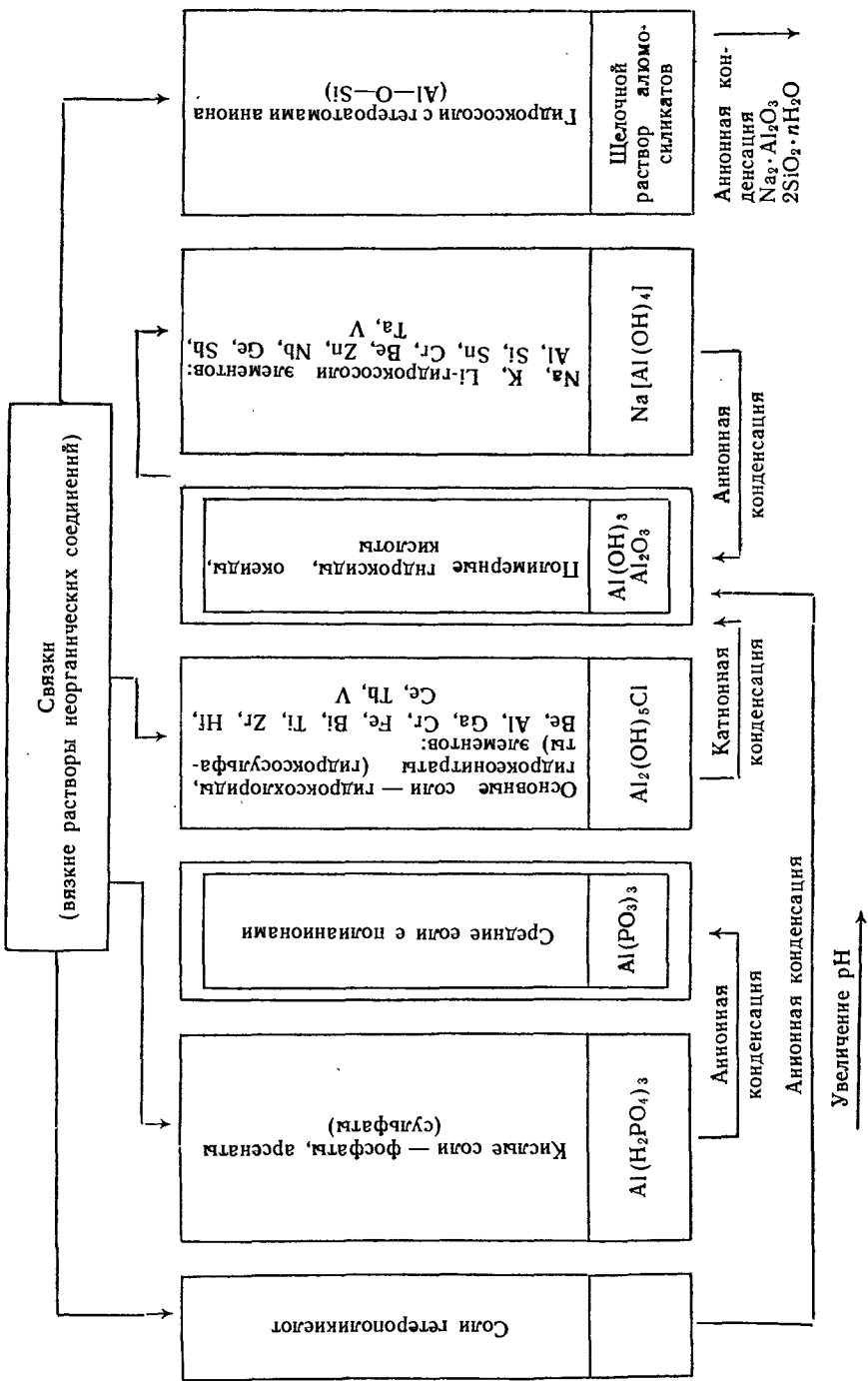
структур или переход к тетраэдрическим упаковкам, область преобладания направленной (ковалентной) связи. Типичные примеры — некоторые растворы фосфатов и хрома, широко известные как связки. С ростом r_k/r_a увеличивается Кч, изменяется тип структуры и повышается степень ненасыщенности связи. Область с Кч $4 \div 6$ — область выраженной возможности образования комплексов и проявления системой вяжущих свойств по схеме цемента.

При дальнейшем росте Кч и переходе к структурам с плотнейшей упаковкой связь становится более насыщенной, и исчезает способность дисперсных систем к проявлению эффекта твердения по цементной схеме. На границах переходов рассмотренных типов структур (связки — цементы) прочность структур твердения имеет экстремально высокие значения [104].

Значения координационных чисел связаны с электронным строением элементов. Так, возможность sp^3 , d^3s -гибридизации соответствует тетраэдру, dsp^2 — плоской структуре, d^2sp^2 — октаэдру, dp или sp — линейной конфигурации. Следовательно, электронная гибридизация, приводящая к образованию линейных и плоских молекул в большей степени способствует получению вязких растворов — связок. В то же время тетра- и октаэдрические конфигурации приводят к цементной схеме.

К малорастворимым, более конденсированным системам можно прийти через растворы солей, которые существуют в кислой или щелочной среде. Минимальная степень полимеризации (ассоциации), достаточно высокая подвижность системы, наличие функциональных групп H_3O^+ , OH^- и другие факторы обеспечивают этим солям и высокие адгезионные свойства; менее растворимые соединения в момент выпадения обладают максимальной дисперсностью, а поэтому и максимальной адгезией. Если с таких позиций рассмотреть ряд химических соединений: средняя соль — основная соль — гидроксид, то, опираясь на подход Тило и принцип аналогии, можно прогнозировать новые связки [96]. В качестве последних можно применять растворы гидроксосолей, которые способны образовывать в растворе многоядерные комплексные соединения, относящиеся к группе координационных полимеров. В зависимости от рН раствора, концентрации, температуры можно получать от средней соли M_xA_y до гидроксида $[M(OH)_p]_n$ непрерывный ряд полимерных солей состава $M_x(OH)_pA_y$ и далее, переходя к более щелочной среде, — растворимые гидроксосоли состава $K[M_x(OH)_p]^{p-x}$; и те, и другие можно использовать как минеральные связующие.

Такой элемент, как алюминий, позволяет представить в виде схемы возможные пути работы связок (см. схему). Опираясь на данные о способности слабых кислот и оснований конденсироваться из водных растворов, можно дополнить эту схему другими элементами и дать прогнозную таблицу возможности получения новых связок и модернизирования существующих. Получить весь спектр представленных в схеме связок на основе одного элемента, как это имеем в случае Al, возможно и для Ga — элемен-



та с идеальной амфотерностью [104]. Для других же элементов следует вести поиск связей, исходя из способности их гидроксидов конденсироваться либо из кислой, либо из щелочной среды.

Рассмотрим возможность расширения палитры связей, воспользовавшись данными схемы. Видно, что в связках используются следующие превращения: кислых солей в средние, средних и основных в гидроксиды. На основе этого положения и учета химических особенностей различных элементов можно представить, что палитра кислых связей может быть расширена за счет гетерополисоединений, арсенатов, а возможно, и сульфатов, хотя последнее требует еще проверки.

Наибольшее число гетерополисоединений образуют элементы IV и V группы периодической системы. Самыми активными в этом плане являются многозарядные положительные ионы с малым ионным радиусом. С увеличением радиуса в пределах группы способность образовывать гетерополисоединения падает. Гетерокислоты и их соли хорошо растворимы в воде, спиртах, ацетоне. При кристаллизации они образуют кристаллогидраты, что позволяет их использовать в качестве основы связующих систем. Предполагают, что в водных растворах гетерополисоединений образуются ассоциированные молекулы. Именно это свойство растворов гетерополисоединений и делает их перспективными для использования в качестве связей. Поскольку гетерополисоединения устойчивы в кислой среде и при повышении концентрации происходит полимеризация, вязкие растворы гетеросоединений могут использоваться как кислые связки.

Связками в кислой среде, как следует из схемы, могут быть не только кислые, но и основные соли. Поэтому палитра кислых связей может быть расширена за счет гидроксонитратов и гидроксохлоридов Zr, Cr, Se, Ti и др. Напомним, что в этом случае мы сталкиваемся с катионной конденсацией.

Рассмотрим теперь возможности создания новых щелочных связей. В этом плане перспективно использование гидроксосолей Al, Si, Sn, Cr, Be, Zr, Nb, Ge, Sb, Ta, V. Путем анионной конденсации в растворе гидроксосоли этих элементов могут превращаться в полимерные гидроксиды, и это явление может быть использовано как способ перехода связки в дисперсное состояние.

Бурков разделяет ионы по способности к гидролитической полимеризации на три группы [10]:

1) Ионы *s*-элементов (металлы), не образующие полиядерных комплексов (ионы щелочных и тяжелых щелочноземельных металлов);

2) Ионы, образующие анионные полиядерные гидроксокомплексы (*p*-, *d*-элементы — B, Si, Ge, P, As, Sb, S, Se, Te, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re, Os);

3) Ионы, образующие полиядерные комплексы (*s*-, *p*-, *d*-, *f*-элементы — Be, Mg, Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Bi, Po, Se, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Ru, Ph, Pd, Cd, La, Hf, Ir, Pt, Au, Hg, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Er, Yb, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm).

Причина различного поведения (комплексобразования) ионов в растворе обусловлена особенностями связи элемент — кислород (лиганды H_2O , OH^- , O^{2-}). По значению $\Delta\chi$ (разница электроотрицательностей элемент — кислород) становится ясным, что в этих группах существенно различается степень ионности связи Э—О. Для ионов 1-й группы она составляет 86—90 %, для 2-й — 30—50 %, для 3-й — 50—80 %. Группы разделяют также по константе гидролиза. Для элементов 1-й группы $\lg\beta = 13 \div 14$, для 2-й — $\lg\beta < 0$, для 3-й — $\lg\beta = 0 \div 13$.

Ассортимент связей (по свойствам) может быть расширен путем модифицирования уже существующих. Известно [105] модифицирование кислых алюмофосфатных связей. В этом случае модификацию осуществляют по катиону — в связку дополнительно вводят хром. Однако модифицирование алюмофосфатной связи возможно, видимо, и по аниону, например путем введения MoO_3 , V_2O_5 . Использование этого приема, однако, еще мало распространено.

Особое место занимают щелочные растворы гидроксолей с гетероатомами в анионе (Al—O—Si), например щелочные растворы алюмосиликатов. В этом случае вследствие анионной конденсации будут образовываться (при изменении pH среды) нерастворимые силикаты, что и позволяет использовать такие системы в виде связей [106]. В то же время можно предположить, что наличие в жидком стекле анионносиликатных комплексов (алюмосиликатных, титансиликатных, цинксиликатных и т. д.) может значительно изменить его свойства.

Возможность совместного присутствия в щелочном растворе комплексов такого типа определяется нижеперечисленными факторами:

1. Ограниченной областью pH раствора, внутри которой сосуществуют оба рассматриваемых комплекса.

2. Отсутствие химического взаимодействия, приводящего к образованию конденсированных нерастворимых соединений в этой области pH.

3. Концентрационными пределами, внутри которых реализуются стабильные полимерные группировки в растворе.

Теоретически таким условиям могут удовлетворять растворы силиката натрия, содержащие комплексные гидроксоанионы типа $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Ga}(\text{OH})_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]^-$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$, $[\text{Pb}(\text{OH})_6]^{2-}$, $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$, а также оксоанионы типа: FeO_4^{2-} , MnO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$, $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$, TiO_3^{2-} , VO_4^{3-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- .

Ионы таких типов в высокощелочной среде могут или существовать в свободном виде, или входить в состав сложных анионов гетерополикремниевой кислоты, которая при снижении щелочности раствора должна конденсироваться в виде свободной кислоты или ее соли (алюмосиликаты натрия). Таким образом, модифицирование растворимого стекла возможно не только путем

введения алюминатных растворов, но также в частности, и титанатов, молибдатов, станнатов, хроматов, марганатов.

Принято считать невозможным сосуществование растворов силиката и алюмината натрия при высоких концентрациях SiO_2 вследствие образования нерастворимых алюмосиликатов натрия, однако на основании наших данных такой алюмосиликатный раствор оказался в определенных условиях достаточно стабильным [77].

Как отмечено выше, для прогнозирования пригоден не только метод аналогии. В серии работ Барвинок, Сычева, Касабян [107] учитываются периодичность свойств элементов, особенность и энергия связи в соединениях, растворимость соединений.

Элементы V и VI групп проявляют способность к образованию конденсированных кислот при понижении pH растворов, содержащих простые анионы этих элементов (типа ЭO_4^{3-}). Фосфор — элемент V группы, образует тетраэдры PO_4 с участием $d_\pi - p_\pi$ -связи при условии максимальности числа свободных d -орбиталей [108]. В результате конденсации образуются поли- и гетерополикислоты; поликислоты — конденсированные фосфаты, арсенаты, сульфаты и анионы кислот на основе металлов побочных подгрупп — ванадия, хрома и молибдена. Устойчивость полимерных, линейных и циклических мета- и полифосфатов [108] позволяет получать на их основе связки. Алюмофосфатные растворы содержат главным образом анионный комплекс $[\text{Al}(\text{HPO}_4)_3]^{3-}$ [40]. Кроме того, возможно присутствие в вязких алюмофосфатных растворах полимерных молекул с разветвленной пространственной структурой [109].

В установлении полимеризационного равновесия, в частности в растворах фосфорной кислоты, существенную роль играет природа и свойства лигандов-металлов, связанных с центральным атомом аниона.

В формировании фосфатных связей существенное значение имеет вязкость самой кислоты, определяемая H-связями. В ряду солей различных катионов сила водородных связей растет с увеличением электроотрицательности металла [110]. Следовательно, вязущая и адгезионная активность фосфатных связей в ряду $\text{Mg} - \text{Zn} - \text{Al} - \text{Cr}$ должна возрастать. Для силикатных же и алюминатных связей должно сказаться различие электроотрицательности центрального атома (у Si больше, чем у Al) — увеличение ионности связи Si—O по сравнению с Al—O.

Как уже отмечалось, способность соединений кремния полимеризоваться обусловлена наличием свободных $3d$ -орбиталей, обладающих акцепторными свойствами и принимающих участие в образовании π -связей. Считают [99] целесообразным при рассмотрении процесса полимеризации по аниону учитывать данные по энергиям связи. Большие координационные числа кремния по сравнению с углеродом связывают с уменьшением энthalпии при реакции: $2\text{SiO} = \text{Si}_2\text{O}_2$. Выгодность полимеризации молекул в случае S, P и особенно Si находится в соответствии со значе-

ниями (в КДЖ) энергии разрыва одинарных, двойных и тройных связей [111]:

	Одиар- ная связь	Двойная связь	Тройная связь
Si...Si	222	318	377
P...P	176	377	486
S...S	205	427	

Переход двойных и тройных связей к одинарным с одновременной полимеризацией наиболее выгоден у кремния. Тикавый [51] отмечает, что уменьшение энтальпии — условие сдвига равновесия в сторону процесса полимеризации. Количественной характеристикой Э—О связи является значение парциального заряда на кислороде [112] в оксидах, сопоставимое с константой гидролиза комплекса.

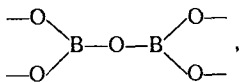
Получение растворов неорганических полимеров со структурно-химических позиций рассмотрено Барвинок и Касабян [107]. При растворении пустоты частично заполняются ионными ассоциатами, что стабилизирует структуру воды. Это позволяет рассмотреть процесс получения растворов неорганических полимеров с позиций кристаллохимии («плотнейшая упаковка», координационные числа, радиусы атомов и ионов) в соответствии с представлениями Бокня [112]. Такой подход использован при анализе растворимости, закономерностей проявления вяжущих свойств и принципов прогнозирования новых вяжущих систем [113, 114].

Получение связок сопровождается переходом от ажурной структуры раствора к плотной — к частичной упорядоченности дальнейшего порядка. Плавление веществ, обладающих в твердом состоянии рыхлой структурой, приводит к увеличению координационного числа, что влечет за собой рост плотности. Аналогично при получении и применении связующих увеличение координационного числа, ведущее к формированию более плотной структуры, повышает вяжущую активность.

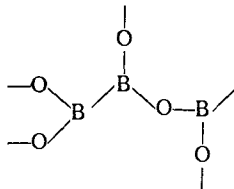
Межионное расстояние при комплексообразовании отличается от суммы радиусов катиона и лиганда по причине их сжатия. Так, более короткое расстояние наблюдается в тетрагональных комплексах меди. Поскольку оценка межионного расстояния затруднена, можно сопоставить его с расстоянием Э—О в оксидах. Получение связующих возможно в том случае, когда достигается наиболее плотная структура с минимальным расстоянием Э—О. Минимальным расстоянием Э—О отвечают: Ni(II), Zn(II), Mg(II), Al(III), Fe(III), Ga(III). Действительно, связки, содержащие Al(III) и Mg(II) давно применяют в технике. Созданы связки на основе соединений Ni(II), Zn(II), Ga(III) [44, 104]. Связки, содержащие Fe(III), ждут своих исследователей.

При растворении веществ, сходных по составу, но неодинаковых по структуре, образуются различные по свойствам растворы, особенно, когда одна структура содержит изолированные ионы (например, раствор Na_2CO_3 , а другая — цепочки или слои ионов (например, раствор Na_2SiO_3 — традиционная силикатная

связка). Это должно сказаться на свойствах клея. Комплексные бораты содержат различные полимерные группировки: в ортоборатах



в полиметаборатах



Однако при образовании связей в растворе полимерные бораты разрушаются. Это приводит к слабой вяжущей активности боратных связей, обусловленной структурой борной кислоты, образующейся при гидролизе. В борной кислоте структурные единицы $B(OH)_3$ соединены между собой водородными связями и образуют близко расположенные параллельные слои, что не позволяет получить высокую прочность связей [46].

Гибридизация электронных орбиталей способствует полимеризации. При переходе от боратных связей к вольфрамоборатным координационное число бора возрастает (sp^2 -гибридизация в полиборатах, sp^3 — в вольфрамоборатах), что вызывает увеличение вяжущей активности. При получении связующих растворением $Al(OH)_3$ полимеризация сопровождается увеличением координационного числа. Методом ЯМР на ядрах ^{29}Si установлено присутствие в концентрированных растворах шестикоординированного атома кремния. В случае d -элементов большей устойчивостью обладают комплексы с октаэдрическим окружением лигандов (d^2sp^3 -гибридизация) по сравнению с тетраэдрическим (sp^3).

При получении связующих необходимо учитывать искажение структуры.

Соединения меди имеют сильно искаженную структуру, поэтому они перспективны для получения связующих как с точки зрения достижения наиболее плотной упаковки, так и по возможности формировать дополнительные связи.

Критерием прогнозирования связей могут быть также особенности комплексообразования в растворе, в частности характер связи в комплексе и его устойчивость [107]. p -Элементы третьей группы присоединяют воду с образованием донорно-акцепторной связи, сильнее ее поляризуют и легко образуют ассоциаты с участием водородных связей. Особое место среди p -элементов занимает алюминий. Ион алюминия прочно связывает воду, что можно объяснить его малым радиусом и малой поляризуемостью электронного остова $2p^6$. На основе солей алюминия разработан ряд связей. Чем больше вклад ковалентной составляющей в энергию связи, тем более устойчивы полиоксиды. Так, гидролити-

ческие полимеры известны для ионов Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , образующих σ -связи в результате заполнения p -орбиталей. Следовательно, на основе гидроксосолей этих металлов могут быть получены вязкие растворы, которые можно использовать как связки, что для Sn и Pb подтверждено экспериментально [80].

Набор связующих может быть расширен за счет концентрированных растворов гидроксосолей элементов подгруппы скандия. В ряду $3d$ -элементов Sc—Zn возрастает только число электронов на несвязывающих орбиталях. Несовершенство $3d$ -экрана вызывает сильное уменьшение радиусов $4s$ -орбиталей при переходе от Ca к Zn. Поэтому можно предположить возможность использования ионных моделей при рассмотрении свойств связующих на основе $3d$ -элементов.

Особенно прочны связи Э—О соединений элементов IV группы, так как при переходе от элементов IV группы к элементам V и VI групп электроны начинают заполнять разрыхляющие орбитали. Кремний и его аналоги образуют большое число полианионов, поэтому можно ожидать получение вязких растворов-связок на основе соединений-аналогов кремния, что и было экспериментально подтверждено [104].

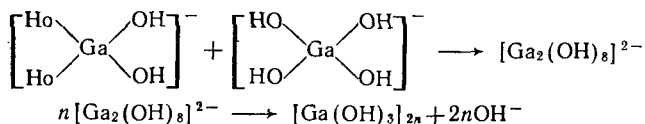
При переходе сверху вниз в группе периодической системы усиливаются металлические свойства, что должно было бы приводить к уменьшению полимеризации в растворе и ослаблению вяжущих свойств. В IV группе при переходе от Si к Ge и Sn уменьшается электроотрицательность, усиливаются основные свойства элементов. Ослабление кислотных свойств проявляется в устойчивости полимерных анионов в растворе, высокий у кремния и невысокий у олова (связь Sn—O склонна к гидролитическому расщеплению). В связи с понижением устойчивости полианионов в растворе в этом же направлении следует ожидать уменьшения вяжущей активности растворов. Это подтверждено экспериментально [104].

В отличие от олова, свинец образует соединения с низкой валентностью более устойчивые, чем с высокой. Переход к низким валентностям сопровождается дальнейшим уменьшением электроотрицательности и усилением основных свойств элемента. Вследствие амфотерности гидроксида свинца можно предположить получение двух типов свинецсодержащих связок: кислых, содержащих полимерные катионные группировки, и щелочных — на основе плюмбитов.

Рассмотрим приемы прогнозирования на ряде частных систем. Германий — аналог кремния, но при переходе от кремния к германию снижается устойчивость ионов в растворе. Следовательно, растворы германатов щелочных металлов могут быть использованы в качестве клеев-связок, однако такие связки должны быть менее устойчивыми, поскольку имеется корреляция вяжущей активности и энергии химической связи в цементирующих фазах [115]. Связки на основе германатов должны быть менее активны, чем силикатные.

В периодической системе элементов часто наблюдается закономерность, согласно которой первый элемент группы обнаруживает свойства, схожие с элементом главной подгруппы следующей группы, второй с элементом побочной подгруппы той же группы, и, обычно, характерными для группы свойствами обладает только третий элемент. Эта закономерность распространяется на многие химические свойства. При переходе от Al к Ga (и соответственно от Si к Ge) в атомах появляются *d*-электронные оболочки, в связи с этим увеличивается электроотрицательность. С другой стороны, уменьшается возможность перехода *p*-электронов от кислорода к Ga и Ge на пустые *4d*-оболочки, поэтому оксид галлия и оксид германия, а также ионы галлия и германия в растворе обладают меньшей устойчивостью. В этом же направлении следует ожидать уменьшения устойчивости связей. Поскольку имеется зависимость между прочностью структур твердения и энергией химической связи и образующихся комплексных соединениях, наблюдается также и некоторое понижение активности связей по сравнению с силикатной и алюминатной.

Галлий — аналог алюминия, проявляет амфотерные свойства, его гидроксид обладает более сильными кислотными свойствами, чем гидроксид алюминия. В растворах галлатов щелочных металлов возможны полимеризационные процессы типа поликонденсации. Так, предполагают [104], что поликонденсация в пересыщенных растворах щелочных галлатов может протекать по схеме:



Образование $\text{Ga}(\text{OH})_3$ в качестве цементирующей фазы не обеспечит хороших вяжущих свойств, поэтому желательно отверждение связки вести путем введения в систему ионов Ca^{2+} , в результате чего будут образовываться кристаллогидраты галлатов кальция [104].

В основе получения кислых связей лежит образование полимерных основных солей, в частности, алюминия [116]. Из этого класса химических соединений вязкие растворы образуют основные соли Ti, Cr, Fe, Zr, Se. Возможность использования таких растворов в качестве клеев показана в работах [45, 117]. Так, известна полимерная природа солей хрома, откуда можно предположить, что растворы таких солей будут вязкими [82].

В заключение отметим перспективность работ в направлении получения клеев-связок для соединений Fe, Nb, V, Mo, W, Se. Большие перспективы имеются по линии использования редкоземельных элементов, клеи на основе которых, возможно, будут иметь ценные свойства. Мало пока делается по получению смешанных связей, а также модифицированию свойств клеев-связок. Практически не затронуты разработкой органо-минеральные клеи, в которых сочетаются преимущества различных групп клеев.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ КЛЕЕВ

ФОСФАТНЫЕ СВЯЗКИ

Фосфатные связки — это растворы фосфатов (обычно кислых), получаемые или нейтрализацией кислоты (оксидами и гидроксидами), или растворением реактивных фосфатов в воде. В состав клея может быть введен инертный или активный наполнитель, с помощью которого регулируют отвердевание, адгезию и свойства (электрофизические, теплофизические, механические и др.) отвердевшего клеевого шва. Из наполнителя и клея — композиции (микробетоны) можно получить материалы или изделия.

Алюмофосфатная связка. Алюмофосфатную связку (АФС) готовят, растворяя $\text{Al}(\text{OH})_3$ в 65 % растворе H_3PO_4 и нагревая массу до 100°C в реакционном сосуде с обратным холодильником. Иногда связку готовят, смешивая вначале $\text{Al}(\text{OH})_3$ с $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, затем разбавляют водой, кипятят 10 мин и подвергают вакуумированию. Образующиеся растворы являются пересыщенными. Если получают вязкие растворы, то вследствие высокой вязкости такие пересыщенные растворы сохраняются прозрачными достаточно долго. С увеличением концентрации Al_2O_3 растворы становятся вязкими (при $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 < 4$). При возрастании $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ снижается степень пересыщения и растет вязкость, что делает растворы более устойчивыми. Поэтому в качестве связки пригодны растворы с массовым отношением $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ в интервале 3—4 (молярные составы $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). При молярном отношении $x = \text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ меньше 3 растворы метастабильны, и из растворов с $x = 2,3$ выпадает осадок; растворы с $x < 2,3$ еще более неустойчивы [116, 118]. В работе [119] исследованы связки с x от 2 до 7 с целью выбора оптимально-стабильного состава. При x от 2,32 до 2,91 АФС дают осадки вследствие неполного реагирования $\text{Al}(\text{OH})_3$ и H_3PO_4 , при x от 3,41 до 4,15 — истинные растворы. Проведено также исследование изменения плотности ρ и вязкости η в зависимости от состава. Оказалось, что по значению x составы делятся на 2 группы, причем граница лежит при $x = 3$. Данные по ρ и η как функции x подтвердили, что при $x \geq 3,41$ получают истинные растворы.

Выпускаемый гидроксид алюминия (ГОСТ 11841—66) от партии к партии имеет различную растворимость в ортофосфорной кислоте, в результате чего связки отличаются друг от друга по свойствам, что влияет на стабильность клеев.

В табл. 3 приведены некоторые характеристики АФС, приготовленных в одних условиях на различных партиях $\text{Al}(\text{OH})_3$ [105].

Уже отмечалось, что при $\text{pH} > 2,0$ фосфаты алюминия выпадают в осадок. Поэтому рекомендуют $\text{pH} = 1,8 \div 1,5$

ТАБЛИЦА 3. Свойства АФС

Свойства АФС	Партия $Al(OH)_3$		
	№ 53	№ 30	№ 12
Плотность, г/см ³	1,70	1,69	1,68
Оптическая плотность	3,00	1,67	2,10
Условная вязкость, с	27	25	20
Кислотность (рН фильтрата)	2,21	2,24	2,16

Разбавление водой АФС уменьшает срок ее живучести (возможно, вследствие гидролиза фосфатов).

Разновидность алюмофосфатной связки для огнеупорных бетонов получают, нейтрализуя H_3PO_4 отвальными шлаками, образующимися при выплавке алюминия или алюминиевых сплавов и содержащими до 10—35 % металлического алюминия. Смесь подвергают термической обработке при 100—500 °С. Известна глинистофосфатная связка, получаемая кипячением смеси глины с ортофосфорной кислотой.

Подобную связку получают нейтрализацией шликера глиной при кипячении в течение 5 минут. Если принять оптимальное мольное отношение в связке Al_2O_3/P_2O_5 за единицу, то хорошие результаты получают для «связки», отвечающей $Al_2O_3/P_2O_5 = 0,3 \div 0,7$. Применение такой связки по сравнению с затворением глинисто-шамотных составов ортофосфорной кислотой ликвидируют всучивание масс и позволяет работать с полусухими массами. При формовании огнеупорных блоков (давление прессования 6 МПа к шамоту добавляют около 20 % глинисто-фосфатной связки. Через 3 мес хранения АФС (в закрытом сосуде) выпадает осадок, составляющий примерно 38 % от массы связки. Минимальная температура, после которой отвердевшая связка (клеевое соединение) становится водостойчивой, от 400 °С (кипячение в воде) до 500 °С (кипячение в HCl).

Отвердевшая при нормальной температуре алюмофосфатная связка содержит кристаллическую алюмофосфорную кислоту $AlH_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ и частично аморфную фазу. При нагреве до 140 °С теряется кристаллизационная вода, а при 170 °С алюмофосфорная кислота переходит в $AlPO_4$ и $Al(H_2PO_4)_3$. При 250—300 °С отвердевшая связка приобретает водостойкость, причем в интервале от 240 до 250 °С кристаллы $Al(H_2PO_4)_3$ превращаются в рентгеноаморфный продукт. При дальнейшем нагреве продолжается дегидратация, и при 800 °С связка содержит полифосфат $Al(PO_3)_3$ и небольшое количество $AlPO_4$ — кристобалита [120]. При нагреве до 1000 °С происходит спекание $Al(PO_3)_3$ и частичное его разложение. Выше 1300 °С наблюдается интенсивное разложение фосфата и потеря P_2O_5 .

В работе [121] АФС модифицировали введением B_2O_3 . С этой целью в АФС с мольным отношением P_2O_5/Al_2O_3 , равным 3, добавляли B_2O_3 в виде тонкодисперсной H_3BO_3 и готовили

связки, в которых мольное отношение $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ составляло от 0,25 до 6,0. Введение V_2O_5 влияет на термические превращения связки.

Если связка прогрета до 150°C , то, как показали хроматографические исследования, в присутствии V_2O_5 образуется ортофосфат и небольшое количество пирофосфата. При 220°C появляется триметафосфат. При 260°C — более высокополимерные фосфаты. Введение V_2O_5 приводит к понижению температуры конденсации фосфатов. При 220°C начинается взаимодействие V_2O_5 (H_3VO_4 разлагается при 150°C) с фосфатной составляющей с образованием VPO_4 . При более высоких температурах получают AlPO_4 и новую фазу, а в интервале от 260 до 550°C — непрерывный ряд фосфат-анионов от орто- до высокополимерных. При 900°C наблюдается переход полифосфата $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ (B) в фосфат с другой формой кристалла $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ (A), исчезает AlPO_4 , увеличивается концентрация X-фазы и VPO_4 .

Хромфосфатная связка. Хромфосфатную связку (ХФС) получают, растворяя оксиды и гидроксиды хрома, хромит или $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в фосфорной кислоте [122]. Лавров и Тананаев [108, с. 1—15] получили ХФС, вводя CrO_3 при перемешивании в 60 %-ную H_3PO_4 . Образующаяся связка состоит из смеси ортофосфорной и хромовой кислот. При нагревании связки CrO_3 восстанавливается до Cr_2O_3 и образуются фосфаты (при 20 г CrO_3 на 100 г H_3PO_4 — $\text{Cr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, при 60 г CrO_3 — $\text{CrPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Нагревая реакционную смесь, получают вязкие зеленые жидкости, обладающие клеящими способностями. В таких связках отношение $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ колеблется в пределах от 5 до 25. Если исходят из $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, то соотношение между $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и кислотой должно обеспечивать кислотность 1,8—2,0. Иногда ХФС обезвоживают и получают стекловидную массу, которую после измельчения вводят как связующее. Массу в таком случае затворяют водой. Для обеспечения водоустойчивости клеевых соединений на основе хромфосфатной связки необходим прогрев при 100°C , для устойчивости в HCl — до 175°C .

Алюмохромфосфатная связка. При получении алюмохромфосфатной связки (АХФС) используют взаимодействие фосфата алюминия с фосфатом хрома или нейтрализацию кислотой трехвалентного хрома и алюминия. Разработан способ получения связки на основе дешевого технического сырья [105]. Ряд смешанных алюмохромфосфатов ограничивается соединениями с предельными значениями оксидов — $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,8\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ — $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$. Расчеты удобно вести на такие смешанные фосфаты.

Связки могут иметь состав $x = \text{P}_2\text{O}_5/\text{M}_2\text{O}_3 = 1,13 \div 2,26$ (M_2O_3 — смесь Al_2O_3 с Cr_2O_3). Они обладают рН от 1 до 3, хорошо клеят и дают пленки. При одинаковой плотности растворов АХФС имеет больший срок живучести, чем АФС. Так, если АФС начинает выделять твердую фазу через 30 сут, АХФС гомогенна более 200 сут. В растворах кислых алюмохромфосфатов кристал-

лизация более затруднена, чем в растворах кислых фосфатов. Разбавление АХФС водой не вызывает потерю связкой устойчивости. В ряду АХФС с α от 1,13 до 2,26 с уменьшением кислотности α связки ее устойчивость падает. При достижении $\alpha < 1,13$ связка мутнеет вследствие выделения кристаллической фазы. Для связки данной кислотности ее устойчивость увеличивается при возрастании концентрации хрома (при уменьшении x). При постоянном значении x и концентрации смеси $Al_2O_3 + Cr_2O_3$ вязкость связки зависит от содержания Al_2O_3 . При переходе от ХФС ($x=0$) к АХФС вязкость растворов смешанных алюмохромфосфатов резко увеличивается, при $x=0,8$ достигает максимума и далее до $x=1$ (АФС) убывает. Замещение Al на Cr приводит к падению вязкости растворов. При определенном значении вязкость АХФС резко возрастает с приближением к точке нейтрализации фосфорной кислоты (с уменьшением α). При уменьшении α до 1,13 система переходит в АХФС, оставаясь гомогенной. Вязкость АХФС быстро падает при разбавлении связки водой и ее нагреве.

По данным [119] для хромфосфатных растворов граница, разделяющая их на устойчивые и неустойчивые, лежит при $P_2O_5/Cr_2O_3 = x = 3$ (интервал x — от 2 до 7).

Алюмохромфосфаты дегидратируются в интервале 110—350 °С. При отвердевании образуются аморфные продукты. После дегидратации происходит некоторое упорядочение структуры продуктов, однако достаточно интенсивная кристаллизация начинается при 900—1100 °С.

Алюмохромфосфатную связку с соединениями шестивалентного хрома можно получить, растворяя CrO_3 в воде до образования насыщенного раствора. Затем водный раствор (65 %-ную двуххромовую кислоту) растворяют в АФС. Алюмохромфосфатную связку с соединениями трехвалентного хрома получают из АХФС с шестивалентным хромом, вводя в нее восстановитель — формалин (39 мл на 100 г 65 % раствора $H_2Cr_2O_7$) [105].

АХФС получают также, растворяя хромглиноземистый шлак в ортофосфорной 30 или 70 %-ной кислоте. Связку применяют как вяжущее для жаростойких бетонов. Отвердевание таких бетонов (замазок) происходит при комнатной температуре или нагреве до 80—100 °С (наполнитель-шлак).

Сухую АХФС получают сушкой в распылительных сушилках: изменяя температуру сушки, получают твердые клеи с различной растворимостью [105].

Известно применение в качестве связующего порошкообразного P_2O_5 [123]. Используют также порошки, получаемые смешиванием АХФС с активной SiO_2 и последующей сушкой при 70 °С.

АХФС получают и путем введения соединений хрома (VI) [124]. При $x = P_2O_5 / (Al_2O_3 + Cr_2O_3) = 2,35$ связка стабильна до 30 сут, при $x = 3$ — до 60 сут. На основе таких связок получают термостойкие клеящие композиции с ZrO_2 , плавленным кварцем.

Для снижения температуры отверждения используют в качестве наполнителя шпинели. Некоторые характеристики таких клеевых композиций при склеивании алюминиевых сплавов, стали, текстолита:

Температура отверждения, °С	20—250
Прочность при отрыве, МПа	3—10
Коэффициент термического расширения КТР (при 20—80 °С), °С ⁻¹	$1 \cdot 10^{-6}$ — $2 \cdot 10^{-5}$
Огнеупорность, °С	1000—1800

Клей водо- и кислотостойки [107, с. 18—19]. АХФС, отвердевшая после термообработки, при 150 °С устойчива в нейтральной среде, а после 300 °С — и в кислой:

$P_2O_5 / (Al_2O_3 + Cr_2O_3)$	В воде	В 2 н. растворе HCl
2/4 (0,75 + 0,25)	150	> 300
2/4 (0,5 + 0,5)	125	250
2/4 (0,3 + 0,7)	125	250

Следовательно, при необходимости снижения температуры термообработки связки следует увеличивать в ней содержание Cr_2O_3 .

После отверждения связка остается аморфной до 300 °С, что сохраняет хорошую адгезию. Связка более стабильна во времени, более термостойка, чем АФС, и позволяет использовать различные наполнители. Главным преимуществом АХФС является более низкая температура термообработки, обеспечивающая водостойкость (иногда около 100 °С). Адгезионная прочность клеевых соединений на основе АХФС с различными наполнителями (сдвиг) колеблется от 2 до 6 МПа. При склеивании нержавеющей стали в АХФС вводят корунд, TiO_2 или нитрид алюминия. Для высокотемпературных композиций используют силицид циркония и кварцевое стекло.

Клеевые композиции с наполнителями способны отверждаться при нормальной температуре. Однако клеевой шов или покрытие не обладают длительной водостойкостью. Для обеспечения водостойкости требуется прогрев до 170 °С [105].

Характеристики клеевых композиций на основе АХФС состава $Al_2O_3 / Cr_2O_3 / P_2O_5 = 1/0,5/3$ (плотность 1,52 г/см³) с различными наполнителями приведены в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4. Характеристики клеевых композиций на основе АХФС

АХФС	Объемная доля компонентов композиции, %				Прочность при изгибе, МПа	Кажущаяся пористость, %	КТР, $\lambda \cdot 10^6$, °С ⁻¹
	ZrO ₂	Cr	Ni	Ti			
35,4	26	—	38,6	—	6,1	24,8	10,2
38,5	24,5	37,0	—	—	8,0	25,4	10,9
39,8	35,7	—	—	30,1	2,5	27,4	8,7

Такие клеевые композиции можно применять при склеивании бронз, специальных сталей, титана, молибдена, графита с рабочей температурой 1250—1500 °С (прочность при сдвиге 0,9—1,4 МПа) [125, с. 17—27].

При нагреве АХФС в интервале 100—340 °С удаляется кристаллизационная вода. Высушенная при нормальной температуре АХФС представляет остеклованную массу. При нагреве до 400 °С начинается кристаллизация алюмофосфатов, при 500—800 °С выделяются кристаллы пирофосфата алюминия, а после 800 °С появляются ортофосфат алюминия (берлинит) и кристаллы метафосфата алюминия. После 900 °С образуются кристаллы гексагидрата ортофосфата хрома, переходящего после 1000 °С в α - CrPO_4 . Выше 1300 °С фосфаты хрома и алюминия диссоциируют с выделением P_2O_5 .

Магнийфосфатная связка. При реакции MgO с разбавленной H_3PO_4 образуется преимущественно $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; при увеличении концентрации кислоты и ее избытке — $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [107, с. 401].

Магнийфосфатные связки (МФС) получают разными путями, в частности, растворяя при интенсивном охлаждении оксид магния, гидроксид магния или каустический магнезит в ортофосфорной кислоте (60 %), нейтрализуя кислоту до $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Для понижения интенсивности взаимодействия MgO с кислотой MgO спекают при 1700 °С или работают с плавленным MgO [126]. Для понижения температуры спекания MgO добавляют до 5 % NaF , Na_2SiF_6 , $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Прозрачные и стабильные растворы с хорошей клеящей способностью получают при растворении плавленного периклаза (живучесть до 5 дней) [107, с. 270]. Порошок плавленного MgO и H_3PO_4 смешивают в нужных соотношениях [расчет на $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$], кипятят 15 мин до получения гомогенной массы и затем охлаждают в закрытом сосуде. Полученная связка стабильна до 5 сут, после чего начинается ее медленная кристаллизация без изменения рН, равного 4.

При получении МФС [раствора $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$] нейтрализацией H_3PO_4 ($\rho = 1,5 \text{ г/см}^3$) берут кислоты в 1,5 раза больше, чем это необходимо по реакции. Жидкую МФС получают, используя металлургический магнезит. Порошок засыпают мелкими порциями в сосуд с мешалкой, в который залита H_3PO_4 ($\rho = 1,5 \text{ г/см}^3$). Для получения текучей вязкой связки и в этом случае кислоты расходуют в 1,5 раза больше, чем по реакции образования $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + n\text{H}_2\text{O}$. Связку разбавляют водой до плотности $1,6 \text{ г/см}^3$ [107, с. 401].

Исследование МФС методом бумажной хроматографии показало, что в связке после нагревания до 100 °С присутствует свободная H_3PO_4 и $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, при нагревании до 210 °С — наряду с ортофосфатом пирофосфат и высокомолекулярные фосфаты [107, с. 270].

Таким образом, МФС представляет собой водный раствор $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и фосфорной кислоты.

Иногда используют в виде связки сухой $Mg(H_2PO_4)_2$, вводя его в шихту [107, с. 115]. Для получения такого фосфата магния к подогретому раствору фосфорной кислоты небольшими порциями добавляют эквивалентное количество активного MgO до полного его растворения (раствор выпаривают до полного удаления воды). На такой «сухой» связке изготавливают огнеупорные материалы из плавленного MgO (5—20 % связки). После смешения из массы, затворенной водой, прессуют изделия под давлением 80—100 МПа и сушат при 100—110 °С. Прочность безобжиговых изделий 58—62 МПа, пористость 22—88 %. Если изделия спекать при 900 °С, то прочность сначала уменьшается до 0,2—3 МПа вследствие дегидратации и увеличения пористости до 32 %, а затем растет и достигает после обжига при 1500 °С 110 МПа.

Другие фосфатные связки. Антикоррозионные высокотемпературные кальцийфосфатные связки получают, используя водные растворы одно- или двузамещенных фосфатов кальция ($\rho = 1,58$ — $1,61$ г/см³, $pH = 1,95 \div 2,0$), которые смешивают с алюминиевой пудрой. Покрытие наносят пульверизатором и подвергают термообработке при 250 °С в течение 10 ч. Покрытие хорошо сцепляется с металлической подложкой (7—9 МПа) и имеет ударную вязкость 50 кДж/м² [127]. В качестве связки используют также щелочные полифосфаты натрия, например $(NaPO_3)_n$, где n от 4 до 100. Если таким раствором затворить материал, содержащий ферриты или алюмоферриты кальция, то образуется $CaNaPO_4$ [125, с. 135]. Получена натрийхромфосфатная связка на основе бихромата натрия и ортофосфорной кислоты.

В качестве антипиренов (огнезащитных покрытий) предложены водные растворы цинкфосфатных и цинкалюмофосфатных связующих с мольным отношением $(ZnO + Al_2O_3)/P_2O_5 < 5$ [125, с. 120]. Разработаны условия получения водостойкого покрытия «холодного» отверждения.

Для получения фосфатных цементов холодного отверждения в качестве жидкости затворения используют цинкфосфатную связку ЦФС ($ZnO/P_2O_5 = 0,45$) или цинкалюмофосфатную связку ЦАФС ($ZnO + Al_2O_3/P_2O_5 = 0,48$) [125, с. 120].

ЦАФС готовят на основе экстракционной ортофосфорной кислоты, гидроксида алюминия и оксида цинка с мольным отношением $ZnO + Al_2O_3/P_2O_5$ от 0,37 до 0,6 (табл. 5).

ТАБЛИЦА 5. Некоторые характеристики ЦАФС

$\frac{ZnO + Al_2O_3}{P_2O_5}$	pH	Плотность, г/см ³	Вязкость по ВЗ-4, с
0,37	0,2	1,54	17,4
0,48	0,3	1,67	31,4
0,52	0,5	1,67	44,0
0,56	0,2	1,69	50,2
0,60	Кристаллизация		

ТАБЛИЦА 6. Характеристики модифицированных ЦФС

Массовая доля компонентов связи, %					Мольное отношение		рН	Плотность, г/см ³
P ₂ O ₅	H ₂ O	ZnO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	$\frac{M_n O_m}{P_2O_5}$	$\frac{Na_2O}{ZnO + Al_2O_3}$		
26,69	61,76	11	0,5	—	0,78	0,06	0,85	1,44
26,69	61,76	6,5	5,0	—	0,78	1,01	1,20	1,40
34,10	53,02	9,2	0,5	3,16	0,62	0,06	0,80	1,46
34,10	53,02	4,7	5,0	3,16	0,62	0,85	0,60	1,44

Примечание: Во всех случаях получают прозрачный раствор.

ЦФС можно модифицировать, вводя катионы щелочных металлов в виде Na₂CO₃·10H₂O взамен части ZnO (Na₂O/ZnO от 0,05 до 0,8). На такой основе получают стабильные гомогенные растворы (табл. 6).

СВЯЗКИ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ АЛЮМИНИЯ, ЦИРКОНИЯ, ХРОМА

Связующие на основе гидроксонитратов и гидроксохлоридов алюминия. Получение основных солей алюминия разработано Левицким и Шипачевым, а методы использования этих солей как связующих (для грануляции адсорбентов цеолитов) — Белоцерковским [51]. Коллоидно-химические и связующие свойства основных солей алюминия зависят от соотношения Al/NO₃ в их молекулах — с увеличением основности солей возрастает рН и вязкость растворов на их основе, а также степень полимеризации. При Al/NO₃ = 1/2 раствор опалесцирует (золь, концентрация Al₂O₃ составляет 150—200 г на 1 г соли). Растворы солей с Al/NO₂ > 2 — студни (81 % воды).

Гидроксонитраты алюминия используют в качестве связующих в виде растворов или золь. Основные соли алюминия состава Al(OH)₂NO₃, Al₂(OH)₅NO₃, Al₃(OH)₈NO₃, Al₄(OH)₁₁NO₃ готовят, растворяя свежесажженный гидроксид алюминия в стехиометрическом количестве азотной кислоты.

Чтобы материал, полученный при использовании в качестве связующих гидроксонитратов, был водостоек (например, гранулы цеолитов), его подвергают прокаливанию при 450—550 °С. В результате образуется Al₂O₃, причем прочностные свойства материала повышаются [128].

При получении гидроксохлоридов алюминия и циркония свежесажженный гидроксид соответствующего элемента растворяли в концентрированной 36 %-ной соляной кислоте, количество которой рассчитывали исходя из условия получения основных солей следующего состава: Al₂(OH)₅Cl и Zr(OH)₂Cl₂ [45]. Прозрачные

* Условные формулы, не отражающие включение в молекулы основных солей аква-, гидроксо-, оксо- и других групп.

растворы затем выпаривали до содержания соответственно Al_2O_3 — 25—27 %, ZrO_2 — 31—35 % (при дальнейшем повышении концентрации растворы стеклуются).

Нами разработан метод получения гидроксохлорида алюминия растворением технического гидроксида алюминия в смеси соляной и серной кислот. Количество исходных реагентов брали исходя из соотношения $\text{Al}^{3+}/\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-} = 5/24/1$. В результате синтеза получается гелеобразный продукт белого цвета, что указывает на присутствие в нем кроме гидроксохлорида алюминия незначительного количества нерастворимых гидроксосульфатов алюминия. Как показали данные дериватографических исследований, наличие гидроксосульфатных примесей повышает температуру разложения связки с 290 до 420 °С.

Дериватографическое исследование показало, что при нагревании разложение гидроксохлорида алюминия происходит в три стадии. На первой стадии (до 200 °С) теряется 2,5—3 молекулы кристаллизационной воды, но «каркас молекулы» еще сохраняется: на второй, быстро протекающей, стадии (200—250 °С) происходит более глубокое превращение с удалением молекулы HCl и 3—3,5 молекул кристаллогидратной воды. При этом выделяется теплота, каркас разрушается и образуется активный гидроксид алюминия, который затем постепенно дегидратируется при температуре от 260 до 450 °С. Выделить продукты превращения первой и второй стадии трудно из-за быстрого перехода одной в другую. Далее были сняты ИК-спектры исходного гидроксохлорида алюминия (ГХА) и продуктов, полученных после его термообработки до 140—150, 170—180, 260 и 600 °С. Термообработка состояла в нагревании исходной пробы со скоростью 6—7 °С/мин до заданной температуры и воздушной закалке (путем извлечения тигля из печи).

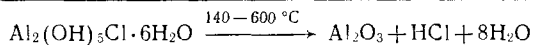
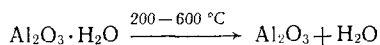
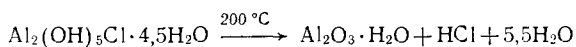
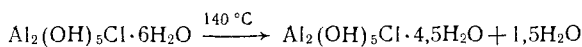
Спектр исходной пробы характеризуется набором полос поглощения в интервалах частот 2000—4000 и 1200—1500 см^{-1} , а также более слабых (1750, 1650 и 1600 см^{-1}), относящихся к различным колебаниям гидроксид-иона. Полосы в области 2000—4000, 1750, 1650 и 1600 см^{-1} присущи большинству кристаллогидратов, а также ряду гидроксильных соединений. Изменение частоты этих полос зависит от степени ассоциации OH^- . Известно, что группы OH^- , не участвующие в образовании водородной связи, имеют частоты валентных колебаний в пределах 3700—3800 см^{-1} , которые смещаются в длинноволновую область при образовании ассоциатов. В пробе ГХА полосы валентных колебаний OH^- -группы (3400; 3200; 2900 см^{-1}) лежат в области, характерной для ассоциированных групп типа $(\text{OH}_2)_n$, OH_3^+ , образующихся с участием водородной связи. Это и гидроксиды, и кристаллогидраты или свободная вода, растворяющая ГХА. Форма и положение полос в интервале 1200—1500 см^{-1} присущи ГХА и вызываются влиянием иона Cl^- на колебания OH^- . Полосы в интервале 400—1200 см^{-1} можно приписать валентным или деформационным колебаниям связей $\text{Al}-\text{O}$ и $\text{Al}-\text{OH}$.

При термической обработке проб сначала исчезают полосы около 2000—4000, 1750, 1650 и 1600 см⁻¹, после 170—180 °С — полоса в интервале 1200—1500 см⁻¹, присущая ГХА, которая после 150 °С еще сохраняется, но в очень размытом виде. Спектры после обработки при 180, 260 и 600 °С отличаются между собой только углублением линии поглощения в области частот 650—1100 см⁻¹, объясняемым образованием γ-Al₂O₃ и постоянной его кристаллизацией.

Для гидроксохлоридов циркония наблюдаемые в интервале 170—250 °С эндоэффекты вызваны удалением кристаллизационной воды. Экзоэффект при 280 °С объясняется кристаллизацией связки и дальнейшим удалением воды. Эндоэффект при более высоких температурах связан с удалением HCl, OH⁻ и ZrO₂.

Полученные ИК-спектроскопические данные коррелируют с данными ДТА, но при поэтапном нагревании разложение собственно гидроксохлорида происходит при более низкой температуре — 150—170 °С, как на дериватограмме. Следовательно, термическое превращение ГХА зависит не только от температуры, но и от режима его термообработки.

На основе этих данных разложение гидроксохлорида при нагревании протекает по схеме:



Связки-клеи на основе гидроксохлоридов кобальта, никеля, меди, цинка, кадмия, получены в работе [44]. Такие связки являются аналогами гидроксохлоридной алюминиевой связки и относятся к группе кислых связок.

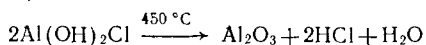
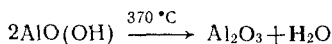
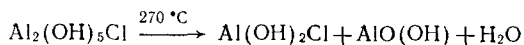
Элементы с 3d-орбиталями и Cd образуют хорошо растворимые в воде основные соли, дающие при растворении основные ионы [полимерные комплексы Zп₂(OH)²⁺, Cd₂(OH)³⁺, Ni₂(OH)³⁺]. При повышении концентрации соли образуются более высокополимерные группировки. Получают связки растворением свежеосажденных гидроксидов в HCl при нагревании. Далее раствор концентрируют, выпаривая на водяной бане. Таким путем удается получить связки со степенью основности 15—50 % и плотностью 1,4—1,8 г/см³. Повышение плотности связки увеличивает ее вяжущую активность. Связки на основе кобальта и меди оказались неустойчивы. Свойства некоторых связок приведены в табл. 7.

Предложен способ получения гидроксохлоридов алюминия термоллизом AlCl₃·6H₂O [129]. Водный раствор продукта тер-

ТАБЛИЦА 7. Свойства связок на основе солей Ni, Zn, Cd

Связка	Наполнитель	Степень основности, %	Устойчивость, ч	Плотность, г/см ³	Ж/Т, мл/г	Прочность при сжатии (в МПа) через		Твердение при температуре, °С
						3 сут	28 сут	
Ni	Cu ₂ O	25	24	1,52	0,35	16,5	22,5	20
	CuO	40	24	1,39	0,1	25,0	30,0	200
Zn	CuO	30	Устойчив	1,64	0,1	—	57,0	200
	Cu ₂ O	30	»	1,54	0,1	17,0	—	200
Cd	Нефелиновый шлам	20	»	1,82	0,33	0	9,0	20

молиза, по валовому составу отвечающий 5/6 гидроксохлориду алюминия, содержит примесь гидроксохлоридов алюминия другой основности. Этим способом можно получать продукты с отношением Al/Cl от 1,1 до 2,3 и различной растворимостью в воде. Термические превращения продукта термоллиза реализуются по схеме:



Показано, что растворимость в воде 5/6 гидроксохлорида алюминия, полученного пептизацией свежееосажденного гидроксида алюминия хлористоводородной кислотой, можно повысить высушиванием с последующим растворением.

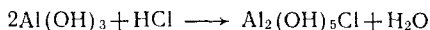
Использование гидроксохлоридных связок позволяет получать более плотную корундовую керамику, чем при использовании связки на основе поливинилового спирта.

Исследование вяжущих свойств связок на основе гидроксо-солей алюминия $[\text{Al}_2(\text{OH})_n\text{X}_6]$, где $\text{X} = \text{Cl}^-$ или NO_3^- показало, что хорошими связывающими свойствами обладают гидроксо-соли с $n = 4, 5$.

При увеличении основности ($n = 5$) или кислотности ($n = 4$) связывающая способность падает.

При получении носителей для катализаторов используют гидроксохлориды алюминия и метод быстрой коагуляции гидрозоля в капле (метод углеводородно-аммиачной формовки). Для этого в водный раствор нитрата алюминия (40 г/л) приливают 15 % водный раствор аммиака до pH = 10. Тонкодисперсный осадок гидроксида алюминия отфильтровывают и отмывают от аммиака горячей водой, затем гидроксид подкисляют HCl ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$) до pH = 4 (мольное отношение HCl/Al₂O₃ = 0,16/1).

При этом образуется коллоидный раствор (псевдозоль) гидрохлорида с концентрацией 50 г Al_2O_3 :



Золь выдерживают 10—12 ч, а затем проводят грануляцию в капле. Для этого золь направляют в формовочную колонку — стеклянный сосуд диаметром 75 мм и длиной 800 мм, в котором над слоем раствора аммиака находится слой керосина в 5—7 см. В керосине капли золя гидрохлорида приобретают шаровидную форму, а в растворе аммиака коагулируются [130].

Одной из разновидностей использования основных солей алюминия является связующее на основе переосажденного гидроксида алюминия, причем гидроксид алюминия пептизирует под воздействием ряда кислот, в том числе азотной. Известно использование пептизированного переосажденного гидроксида алюминия, способного образовывать пластичные, хорошо формуемые массы, для грануляции прочных и водоустойчивых гранул. Переосажденный гидроксид алюминия готовили по способу получения основных солей алюминия. Переосажденный гидроксид алюминия и азотную кислоту вводили в формуемую массу из расчета образования основных солей с отношением $Al/NO_3 = 4/2$. Для получения прочных гранул их после формования нагревали. Собственно связующим являлся, как и при применении гидроксонитратов алюминия, низкотемпературный $\gamma-Al_2O_3$ [131].

Разработан синтез концентрированного устойчивого гидроксида алюминия и его полимерных гидроксосолей сильных и слабых кислот (а. с. СССР 800137).

Синтез водорастворимых основных солей включает три основных стадии: гидролиз солей алюминия, отмывка гидроксида алюминия от ионов маточного раствора и растворения его кислотой. Растворение гидроксида алюминия зависит от его морфологического строения. Установлено, что гидроксид алюминия в форме псевдобемита легко растворяется кислотой с образованием термодинамически устойчивых растворов основных солей. Гидроксид алюминия в форме байерита и гибсита образует основные соли алюминия, но они со временем стареют, теряют растворимость и выпадают в осадок. В связи с этим синтез основных солей алюминия проводится главным образом на основе псевдобемита, который получают гидролизом солей алюминия при $pH = 7 \div 9$ и температуре реакционной смеси выше $80^\circ C$. Раствор основной соли затем выпаривают на водяной бане при $60\text{—}90^\circ C$ в течение 10—20 ч. По указанной схеме синтеза проведен синтез основных солей алюминия с соотношением $Al/O_3 = 1/2, 1/1$ и $2/1$. Получаемые системы представляют собой прозрачный вязкий раствор, в котором массовая доля Al_2O_3 составляет 7—9%. Гидроксид алюминия легко совмещается с силикатными и другими лиофильными дисперсными системами.

При введении кислот в раствор гидроксида алюминия образуются гидроксосоли алюминия полимерного строения. Чем выше

основность и слабее кислота, тем больше молекулярная масса полимерных солей. Растворы полимерных гидроксолей имеют высокую вязкость, возрастающую в ряду анионов: SO_4^{2-} , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , COO^- , CH_3COO^- .

Смешивание растворов гидроксолей алюминия с нормальными солями многовалентных металлов или пептизация гидроксида алюминия в их растворах приводит к образованию полимерных солей сложного состава, обладающих свойствами катионов металлов. Изменяя природу кислот (неорганическая или органическая), валентность и радиус катионов металлов, можно получать полимеры, представляющие собой органо-минеральные системы, полиионы которых состоят из химически связанных катионов и анионов органического и неорганического происхождения.

На базе основных солей алюминия разработан синтез двойных солей алюминия, щелочных и щелочноземельных металлов с соотношением катионов $\text{Al}/\text{Кат} = 1/1, 2/1, 3/1$ и их смесей. Синтез заключается во введении раствора соли с соответствующим катионом щелочного или щелочноземельного металла в раствор основной соли алюминия и последующем выпаривании на водяной бане. При сушке раствора происходит взаимодействие катионов щелочных или щелочноземельных металлов с ионами основной соли алюминия и образование гетерополиядерных комплексов. Указанные соли образуют вязкие растворы с небольшой опалесценцией. В зависимости от валентности катиона их можно применять как вяжущие материалы, геттеры, сырье для оптически прозрачной керамики и люминофоров.

Неорганические полимеры на основе гидроксолей алюминия и концентрированные растворы гидроксида алюминия могут быть также использованы как вяжущие или пленки, обладающие термически устойчивыми, электроизоляционными, полупроводниковыми и другими свойствами.

Связки на основе гидроксонитратов циркония. Известно, что у нитрата циркония в интервале температур от 110 до 250 °C с уходом групп NO_3 усложняется катионный состав. Кроме того, с увеличением концентрации соли в растворе возрастает степень полимеризации. Исходя из последнего, нами приготовлены связки из 60 % раствора нитрата циркония [79]. Раствор кипячением доводили до плотности $\rho = 1,7 \text{ г/см}^3$. Полученный вязкий опалесцирующий раствор оказался устойчивым по времени и сохранял устойчивость при разбавлении. Вязкая связка, содержащая 33 % ZrO_2 ($\rho = 1,65 \text{ г/см}^3$), имела в своем составе 30,8 % NO_3 , что отвечало мольному отношению $\text{NO}_3/\text{ZrO}_2 = 0,97$ (против двух в исходной соли).

Вяжущие свойства полученной связки представлены в табл. 8 (прессованные образцы) [132].

При нагревании из связки выделялся высокодисперсный диоксид циркония. Это дало основание рекомендовать такие связки для замены органических при формировании высокоогнеупор-

ТАБЛИЦА 8. Вяжущие свойства гидроксонитратной циркониевой связки с наполнителем цирконом

Давление прес- сования, МПа	Прочность при сжатии (в МПа) после термообработки в течение 3 ч			
	100 °С	200 °С	500 °С	800 °С
30	13,0	9,5	6,0	9,0
50	15,0	10,0	6,0	13,0
100	19,0	17,0	7,5	17,0
200	28,0	18,5	17,5	26,0

ных и огнеупорных изделий. Введение связки улучшило спекаемость и привело к уменьшению пористости изделий вдвое по сравнению с пористостью изделий на поливинилловом спирте.

В работе [80] получены связки на основе гидроксонитратов циркония, содержащие до 26—35 % ZrO_2 , с отношением $NO_3/ZrO_2 = 0,5 \div 0,6$, устойчивые более полугода. Эти связки несколько улучшают спекаемость при получении циркониевых огнеупоров и позволяют получить из стабилизированного ZrO_2 более плотные изделия.

Получены также связки на основе гидроксонитратов циркония, модифицированные гидроксидом алюминия. Модифицирование связки приводит к уменьшению вяжущих свойств при воздушном твердении. Однако при нагревании происходит разрушение смешанных комплексов и образование активного оксида алюминия, который вместе с активным оксидом циркония работает как связующее и способствует повышению прочностных показателей.

Хромовые связки. Разработаны [82] способы получения связки на основе солей хрома. Соединения хрома хорошо изучены как дубители, причем установлена полимерная природа солей хрома. В зависимости от степени основности солей изменяется молекулярная масса и число атомов хрома в молекуле в нитратных солях хрома:

	$Cr(NO_3)_3$	$[Cr_2(OH)_2](NO_3)_4$	$[Cr_2(OH)_3](NO_3)_3$	$[Cr_4(OH)_7](NO_3)_5$
Степень основности, %	0	33	50	66
Средняя молекулярная масса	346	442	758	4080
Среднее число атомов Cr в молекуле	1	1,7	3,4	22,1

Можно ожидать, что концентрированные растворы таких солей будут вязкими жидкостями.

Связки получали растворением свежесажденного гидроксида хрома в соляной (хлоридные связки), азотной (нитратные), серной (сульфатные) кислотах до определенной степени нейтрализации, характеризуемой степенью основности:

$$\text{Степень основности} = 100 - \frac{\text{Количество эквивалентов кислоты, связанной с хромом комплексно или ионно}}{\text{Количество эквивалентов хрома}}$$

При растворении гидроксида хрома в HCl и HNO_3 удавалось получить вязкие растворы с основностью 83 %, при растворении в H_2SO_4 — 60 % при плотности растворов 1,65 г/л; при более высокой концентрации растворы стеклются. Свойства таких связей приведены в табл. 9.

Вязущая активность связей растет в ряду: хлоридные < нитратные < сульфатные, т. е. имеется корреляция между поляризуемостью аниона цементирующей фазы и прочностью материала. Повышение Ж/Т существенно снижает прочность. Прочность материалов растет при той же основности при увеличении плотности связи (см. табл. 9).

Связка на основе гидрокосульфата хрома проявляет хорошие адгезионные свойства к меди и латуни (2,0—2,7 МПа) и удовлетворительные — к бронзе и стали (0,7—1,0 МПа). По живучести связи располагаются в ряд: хлоридные < нитратные < сульфатные.

Синтез гидроксохроматов алюминия, магния, циркония осуществляли растворением свежесажженного, промытого и отфильтрованного гидроксида соответствующего элемента в оксиде хрома(VI); последний прибавляли до различной степени основности [117].

Таким способом получены гидроксохроматы со степенью основности 20—50 %. В зависимости от степени основности гидроксохроматы обладают различной растворимостью в воде. В качестве связей получены концентрированные водные растворы солей следующих составов: $\text{Al}(\text{OH})\text{CrO}_4$, $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{CrO}_4$, $\text{Zr}(\text{OH})_2\text{CrO}_4$ (как обладающие наибольшей растворимостью).

Область существования основных солей заданного состава ограничивается интервалом pH. Установлено, что для гидроксохромата алюминия $\text{pH} = 4,5 \div 5$; магния — $6,5 \div 7$; циркония — $5,5 \div 6$.

Концентрирование гидроксохроматных растворов осуществляют выпариванием. Установлено, что максимальной адгезией к различным наполнителям обладают 50—55 % растворы плотностью 1,60—1,65 г/см³. При дальнейшем повышении концентрации растворы загустевают, а затем переходят в стеклообразное состояние.

Термические превращения гидроксохроматов Mg, Al, Zr и гидроксохлорида Zr приведены в работе [117]. Данные ДТА показали, что при нагревании гидроксохроматов Mg и Al наблюдаемые в интервале 160—220 °С эндотермические эффекты сопровождаются интенсивной потерей массы вследствие удаления кристаллизационной воды. При повышении температуры происходит удаление гидроксид-ионов и разложение на оксиды. При термическом разложении гидроксохромата Zr также появляется экзотермический эффект при 300 °С, сопровождающийся незначительной потерей массы, что связано с удалением остатков кристаллогидратной воды и кристаллизацией выделяющегося продукта. Полосы поглощения 950—850 см⁻¹ на ИК-спектрах гид-

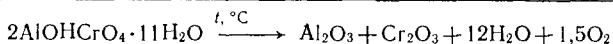
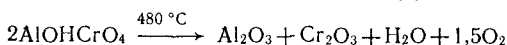
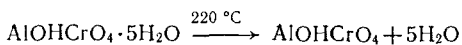
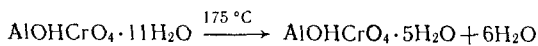
ТАБЛИЦА 9. Свойства концентрированных водных растворов основных солей хрома

Расчетная формула соли, соответствующая валовому составу	Характеристики водных растворов солей					Прочность при сжатии $\sigma_{сж}$ образцов кубов 1,4X1,4X1,4 см в возрасте 7 сут			
	степень основности соли, %	pH	плотность, г/см ³	живучесть — время до кристаллизации	склонность к кристаллизации при сушке	Ж/Т, мл/г	$\sigma_{сж}$, МПа	Ж/Т, мл/г	$\sigma_{сж}$, МПа
Гидроксохлориды хрома									
CrCl ₃	0	—	1,58	10 мин	Кристаллизация	0,17	59,0	0,40	6,0
[Cr ₂ (OH) Cl ₅	16,7	—	1,56	10 »	»	0,27	69,5	0,40	6,0
[Cr ₂ (OH) ₂ Cl ₄	33,3	0,55	1,56	3 сут	»	0,27	52,5	0,41	8,0
[Cr ₂ (OH) ₃ Cl ₃	50,0	0,85	1,60	> 6 мес	Образуют стекла	0,25	51,5	0,40	13,5
[Cr ₄ (OH) ₇ Cl ₅	60,0	—	1,57	6 »	»	0,25	23,5	0,30	24,5
[Cr ₄ (OH) ₉ Cl ₃	75,0	—	1,56	6 »	»	0,25	8,0	0,35	7,0
[Cr ₂ (OH) ₅ Cl	83,3	—	1,56	6 »	»	0,35	3,0	0,35	4,0
Гидроксонитраты хрома									
[Cr(NO ₃) ₃]	0	—	1,64	1 сут	Кристаллизация	0,17	58,5	—	—
[Cr ₂ (OH) (NO ₃) ₅	16,7	0,1	1,60	2 »	»	0,20	23,5	0,40	10,0
[Cr ₂ (OH) ₂ (NO ₃) ₄	33,3	0,2	1,62	3 »	»	0,17	35,0	0,40	12,0
[Cr ₂ (OH) ₃ (NO ₃) ₃	50,0	0,3	1,62	6 мес	Образуют стекла	0,17	42,0	0,35	13,5
[Cr ₄ (OH) ₇ (NO ₃) ₅	60,0	0,6	1,64	> 6 »	»	0,13	52,5	0,25	18,5
[Cr ₄ (OH) ₉ (NO ₃) ₃	75,0	1,3	1,64	6 »	»	0,17	36,0	0,30	19,0
[Cr ₂ (OH) ₅ NO ₃	83,3	1,6	1,54	6 »	»	0,13	34,0	0,25	15,5
Гидроксосульфаты хрома									
Cr ₂ (SO ₄) ₃	0	—	1,63	2 сут	Образуют стекла	0,17	87,0	0,25	14,0
[Cr ₂ (OH) ₂ ₂ (SO ₄) ₅	16,7	—	1,64	4 »	»	0,16	96,0	0,30	13,5
[Cr ₂ (OH) ₂ (SO ₄) ₂	33,3	0,4	1,65	> 6 мес	»	0,16	93,0	0,25	16,5
[Cr ₂ (OH) ₃ (SO ₄) ₃	50,0	1,5	1,63	6 »	»	0,13	76,0	0,27	11,0
[Cr ₄ (OH) ₇ ₂ (SO ₄) ₅	60,0	—	1,64	6 »	»	0,17	71,0	0,29	7,0

роксохроматов можно отнести к колебаниям группы CrO_4^{2-} , причем для гидроксохромата Zr эта группа полос поглощения разрешается несколько лучше, так как в рассматриваемой области Zr—O—Zr имеет соответственное интенсивное поглощение. Для магнийсодержащей связки характерны полосы поглощения $710\text{—}760\text{ см}^{-1}$, относящиеся к валентным колебаниям Mg—OH и Mg—O , для гидроксохромата Al — $620\text{—}750\text{ см}^{-1}$, относящиеся к валентным колебаниям Al—OH и Al—O .

При термической обработке сначала исчезают полосы $2000\text{—}4000$, $1600\text{—}1700\text{ см}^{-1}$, что связано с удалением кристаллизационной воды, при 500°C — полосы поглощения в интервале $1000\text{—}1500\text{ см}^{-1}$ — в этой области происходит удаление гидроксид-ионов. При дальнейшей термообработке спектры отличаются углублением спада линий поглощения в интервале $600\text{—}1000\text{ см}^{-1}$, что объясняется выделением оксидов соответствующих элементов.

На основании результатов ДТА и ИК-спектроскопического анализа, а также рентгеновских данных получены схемы термического превращения связок. Ниже в качестве примера приводится схема термического разложения Al:



Таким образом, основными продуктами термического разложения связок являются тонкодиспергированные высокоогнеупорные оксиды.

В работе [133] гидроксохроматные связки получали растворением гидроксидов ряда металлов в хромовой кислоте с доведением pH до нужного значения. Известно получение алюмофосфатной связки растворением металлического алюминия в фосфорной кислоте. Поэтому замена гидроксидов металлами должна упростить получение хроматных связок. Далее, включение окислительно-восстановительной реакции, видимо, должно способствовать получению полимеров с более высокой молекулярной массой, поскольку частичная регибридизация связей при конденсации может вызывать изменение степени окисления. Вводя в концентрированный раствор CrO_3 вещества-доноры электронов, можно будет добиться более высокой степени конденсации, чем у известных тетрахроматов.

В качестве элементарных веществ — полимеризатов хромовой кислоты — использованы [133] некоторые *s*-, *p*- и *d*-элементы. На основе Mg и Al получены как клеи-связки, так и смолоподобные продукты. На основе Zr процесс было трудно реализовать. Хорошие результаты получены с В, С и S. Менее интенсивно шла полимеризация с In и Ge.

Растворяя порошки V, Mn, Fe, Co, Ni в хромовой кислоте, удается получить растворы хромовых полимеров невысоких концентраций. Хорошими активаторами полимеризации являются Cr, Cu, Zn. Так как хроматная система оказалась эффективной, были проверены аналоги хрома — молибден и вольфрам, давшие хорошие результаты.

Таким образом, выяснилось, что полимеризацию активируют и *d*-металлы, имеющие наполовину заполненную оболочку (d^5 — Cr, Mo, W), и металлы с полностью занятой *d*-оболочкой (d^{10} — Cu, Zn). На этой основе можно предположить, что аналоги цинка и меди — соответственно кадмий и серебро — также могут выступать в качестве активаторов полимеризации. Из *s*- и *p*-элементов активируют полимеризацию вещества, для которых характерны в возбужденном состоянии ненасыщенные связи при линейной — $sp(Mg)$ или плоской — $sp^2(B, Al, C)$ валентных конфигурациях. Для серы образование ненасыщенных связей наступает, видимо, за счет разрыва цепей —S—S— при плавлении.

Синтез хромнеорганических связей и смолоподобных полимеров осуществляют введением элемента в хромовую кислоту в термостойких сосудах при нагревании и перемешивании. Процесс растворения в начальной стадии требует термической активации до 60—130 °C (табл. 10) в дальнейшем реакционная смесь саморазогревается.

Начало реакции полимеризации фиксировалось по появлению, а окончание — по исчезновению пузыреобразования в растворе. Время бурной реакции колебалось от 15—20 с в случае использования алюминия и бора до 2 мин при использовании цинка и вольфрама. Процесс идет более энергично с *s*-, *p*-элементами и замедленно — с *d*-элементами. При введении серы картина иная. Процесс реализуется только после доведения серы до плавления.

Регулируя количество введенного в хромовую кислоту порошка-активатора, можно получать продукты различной степени конденсации: от вязких растворов до смолоподобного или остеклованного состояния.

Оказалось, что не весь металл вступает в реакцию. Более полно усваиваются хром, медь, цинк, молибден, в меньшей степени — алюминий, магний, вольфрам. Следовательно, хотя реакция с *d*-элементами протекает менее энергично, содержится их в полимере больше. В ряду Cr, Mo, W снижается мольная доля металла, вошедшего в состав полимера. Особым образом ведут себя B, C, S — не входя в состав продуктов, они повышают степень конденсации системы до образования смолоподобных продуктов. Следовательно, для таких активаторов, как B, S и C, можно предположить каталитический характер их действия.

Как показывают данные о вязкости получаемых растворов, введение активаторов, мольная доля которых составляет 0,18—3,08 %, интенсивно воздействует на процесс повышения степени конденсации Al, Cr, S и Mg. Вольфрам (мольная доля — 0,18 %)

ТАБЛИЦА 10. Влияние количества вводимого элемента на степень конденсации в хроматных системах

Обозначения: I — вязко-текучее состояние; II — смолоподобное; III — остеклованное. Характеристика состояния: для I — вязкость, Па·С; для II — длина нити, м; для III — прочность, МПа.

Вводимое вещество	Температура начала реакции, °С	Мольная доля введенного вещества, %	Состояние	Характеристика
Mg	114	1,36	I	0,215
		3,73	II	0,2
		6,97	III	17
B	85	1,53	I	0,157
		3,07	II	0,7
		7,69	III	5,6
Al	63	1,23	I	0,416
		2,15	II	1,1
		2,46	III	25
C	110	1,38	I	0,107
		2,77	II	0,7
		1,03	I	0,309
S	118	1,55	II	0,8
		3,63	III	56,5
		0,64	I	0,331
Cr	114	0,80	II	0,8
		3,36	III	12,5
		0,35	I	0,068
Mo	114	0,43	II	0,1
		0,90	III	18,0
		0,18	I	0,082
W	129,5	0,36	II	0,1
		0,95	III	78,0
		0,51	I	0,087
Zn	111	0,52	I	0,081
		2,09	II	0,3
		3,38	III	19,0

не обеспечивает получение вязких растворов, однако при введении 0,95 % получается стеклованный твердый материал высокой прочности. Для Al, Mg и *d*-элементов процесс реализуется с вхождением ионов активатора в состав полимера.

Если поддерживать реакционное состояние системы во времени подогревом при сохранении условий реакции (обратный холодильник), то количество активатора, вступившего в реакцию, возрастет. Так, при введении бора увеличение времени реакции до 20 мин на порядок повысило количество металла, перешедшего в раствор; аналогичная картина наблюдается при использовании магния. Для *d*-элементов (хром и вольфрам) повышение времени реакции с 1—2 до 30 мин незначительно увеличивает количество металла, вступившего в реакцию.

Возрастание содержания активатора также приводит к росту доли усвоенного элемента. При изменении мольной доли введенного магния с 1,36 до 6,83, а хрома с 0,64 до 3,20 % вдвое увеличивает количество активатора, перешедшего в раствор, хотя

большая его часть (примерно 70—80 %) все же остается неусвоенной.

Далее была выяснена возможность получения хромовых полимеров. Введение порошков металлов в концентрированные растворы хроматов и бихроматов натрия в условиях кислой среды (подкисление азотной кислотой) не приводило к полимеризации; тепловая активация также не давала результатов. Однако, если кислая среда обеспечивалась введением хромовой кислоты, процесс реализовался для смеси бихроматов с хромовой кислотой, для смесей же хромата с хромовой кислотой полимеризация не наблюдалась, что, видимо, было связано с разбавлением хромовой кислоты менее концентрированным раствором хромата. Таким образом, и в случае бихроматов в полимеризации участвовал CrO_3 .

Проведено также исследование продуктов полимеризации, подвергнутых термообработке [134]. Известно, что при нагреве CrO_3 до 200°C происходит плавление, а при более высокой температуре — многостадийный процесс перехода в промежуточные оксиды хрома, причем сильный экзотермический эффект наблюдается при 400°C . Переход промежуточных оксидов в Cr_2O_3 фиксируется эндотермическим эффектом при 510°C . Данные ДТА для исходного CrO_3 показывают потерю воды при 160°C , эндотермический эффект при 270°C , который, видимо, следует отнести к плавлению; экзотермический эффект при 480°C , связанный с образованием промежуточных оксидов, и эндотермический эффект при 655°C — переход в Cr_2O_3 .

На термограммах продуктов полимеризации смол также фиксируется эндозффект образования Cr_2O_3 , однако, смещенный в более низкотемпературную область. Температура эндозффекта различна и колеблется от 455 (хром-хромовые соли) до 530°C (смолы, полученные введением в хромовую кислоту молибдена). Экзоэффект образования промежуточных форм хрома для смол на основе вольфрама, молибдена и хрома смещен в низкотемпературную область (345 — 360°C); для смол на основе магния и алюминия образование промежуточных форм практически не фиксируется. На термограммах присутствуют также экзоэффекты окисления остатков металлов (вольфрам, молибден, магний), а также углерода и бора. Термограммы содержат ряд эндозффектов, связанных с деструкцией смол.

Образцы смол, прогретых до 100°C , рентгеноаморфны. Нагрев до 200 — 300°C приводит к деструкции смол с фиксацией кристаллического CrO_3 ; при нагреве до более высоких температур (500°C и выше) фиксируются дифракционные линии, относящиеся к Cr_2O_3 , а при 900°C и выше для смол на основе меди, цинка и магния появляются соответствующие хромовые шпинели.

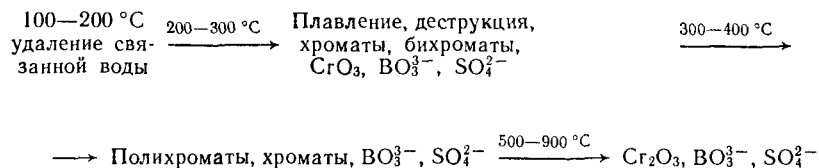
После термообработки при 200 — 300°C смол на основе хрома, алюминия, серы, углерода и бора на ИК-спектрах появляются полосы в области 1000 — 950 см^{-1} , которые можно отнести к полихроматным группировкам, и интенсивные полосы ниже 900 см^{-1}

характерные для хромат-аниона, входящие, по-видимому, в состав хромата соответствующего металла. Нагрев смол на основе бора и серы приводит к упорядочению полос, относящихся к колебаниям боратных и сульфатных группировок. Для смол на основе цинка, вольфрама, молибдена и меди фиксируются бихроматы хрома.

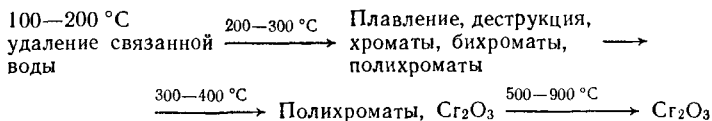
Смолы, прогретые при 400 °С, разделяют на две группы: у смол на основе хрома, углерода и меди наблюдается наличие высокочастотных полос в области 1050—960 см⁻¹ и 960—850 см⁻¹, фиксирующих сочетание хроматов и бихроматов с полихроматами. В смолах на основе вольфрама, молибдена и цинка фиксируются полосы в области 1000—850 см⁻¹, связанные со смесью хроматов и бихроматов. Для смолы на основе алюминия кроме полихроматов фиксируется также Cr₂O₃ (700—400 см⁻¹). Спектры смол на основе бора и серы содержат полосы полихроматов и полосы боратных и сульфатных группировок, причем интенсивность последних при повышении температуры возрастает. В образцах, прогретых до 900 °С, в качестве основного продукта фиксируется Cr₂O₃, а для смол на основе бора и серы также отмечается присутствие борной кислоты и сульфата хрома.

На основе данных ДТА, рентгенофазового и ИК-спектроскопического анализов предполагаются следующие схемы фазовых превращений при нагревании.

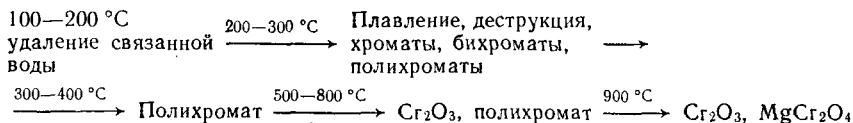
В- и S-смолы:



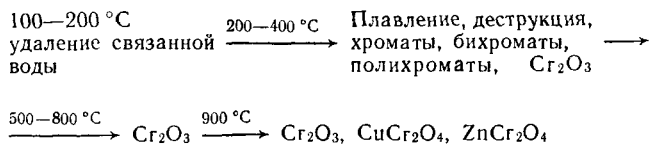
С-, Al-смолы:

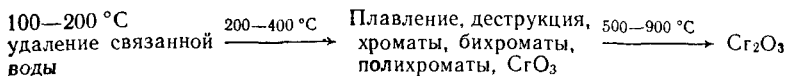


Mg-смола:



Zn-, Cu-смолы:





СВЯЗКИ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Алюмосиликатные клеи. Интерес представляют системы, в которых в щелочной среде возможно комплексообразование (алюмосиликатные системы). Такие связки готовят смешением раствора силиката и алюмината натрия.

Известны связки с отношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в алюминате, равном 1,60—1,80. При сливании таких растворов быстро образуются гели алюмосиликатов натрия. Было интересно выяснить устойчивость и вяжущие свойства алюмосиликатных связок с более широким интервалом отношений $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Поэтому исследовали [135] область устойчивости алюмосиликатных связок (рис. 8) при изменении в растворе алюмината отношения $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 3,75 до 22,6 и отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 1,62 до 48,3 (по массе). Использовали одно-, двух- и трехмодульное жидкое стекло и щелочной раствор гидроксида алюминия, получившийся растворением $\text{Al}(\text{OH})_3$ в 45 %-ном растворе щелочи ($\rho = 1,48\text{ г/см}^3$):

Номер состава	1	2	3	4	5	6
$\text{Al}(\text{OH})_3$						
NaOH	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
Na_2O						
Al_2O_3	5,9	3,93	2,96	2,37	1,98	1,35

Связки готовили смешением алюминатных растворов с жидким стеклом в объемном соотношении. При сливании наблюдалось загустевание, разогревание массы, но при интенсивном перемешивании удавалось получить однородный раствор.

Результаты по определению вяжущих свойств, вязкости, устойчивости связок, а также их расчетные составы приведены в табл. 11—13. Некоторые составы в оксидном выражении контролировались данными химического анализа. Последние были в хорошем согласии с расчетом.

Алюминатный раствор с соотношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,9$ смешивается с 3-модульным жидким стеклом во всех объемных отношениях. Вязкость сначала уменьшается (до отношения 10/90), затем повышается, максимум — для состава 40/60. Активность связки достигает максимального значения при отношении алюмината к жидкому стеклу 30/70. Подобная зависимость наблюдается для состава с $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,93$; смешение с жидким

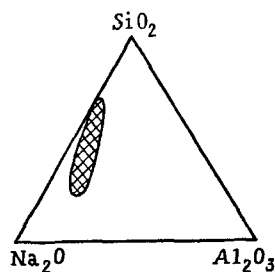


Рис. 8. Область существования алюмосиликатных связок.

ТАБЛИЦА 11. Вязкие свойства алюмосиликатных связей

Наполнитель — порошок реактивного водного SiO_2 с удельной площадью поверхности 3000—3200 $\text{см}^2/\text{г}$; $\text{Ж}/\text{Т}=0,80$ мл/г.

Обозначения: Ж — жидкое стекло с $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=3$; $\rho=1,47$ г/см³; Ц — раствор цинката натрия с $\text{Na}_2\text{O}/\text{ZnO}=1,4$; $\rho=1,42$ г/см³; В — насыщенный раствор вольфрамата натрия.

Характеристика связки		Прочность при сжатии (в МПа) через			
состав	объемное отношение				
		3 сут	7 сут	28 сут	3 мес
Ж/Ц	50/50	13,0	27,0	30,0	40,0
	25/75	15,0	30,0	36,0	53,0
	75/25	15,0	22,5	22,5	36,0
В/Ж	10/90	15,0	15,0	37,5	—
	30/70	22,5	30,0	45,0	—
	50/50	11,0	25,0	25,0	—

стеклом происходит по соотношению 60/40. При введении в смешанную связку более 60 % алюмината выпадает гель.

Повышение концентрации алюминатного раствора уменьшает область смешиваемости. При отношении $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=2,96$ смешанные связки получаются до отношения 50/50. Смешение с составами $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=2,37$ происходит, но не получается однородного раствора.

Имея в виду, что содержание воды во всех составах одинаково (60 %), можно оценивать смешимость жидкого стекла и щелочных растворов гидроксида алюминия по соотношению оксидов $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Смешение во всех соотношениях происходит при $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 5,95$; не смешиваются ни в каких соотношениях, а образуют гель составы с $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1,98$.

При добавлении щелочного раствора алюмината натрия к жидкому стеклу происходит резкое снижение вязкости, поскольку увеличение содержания щелочей в связке приводит к разрушению кремнекислородных связей в жидком стекле. По мере возрастания содержания Al_2O_3 в смешанной связке вязкость повышается несмотря на одновременное увеличение содержания щелочи, что связано, скорее всего с ростом числа более стойких в щелочной среде алюмосиликатных связей.

Усложнение анионного состава в связках подтверждено методами рентгено- и петрографии. Фазовый анализ связок определяли после их предварительного высушивания при 150 °С в течение 6 ч. Высушенные связки состава 0,2/20:80 и 0,2/30:70 оказались рентгеноаморфными. В связке состава 0,2/40:60 не обнаружено присутствия кристаллической фазы метасиликата натрия (смесь Na_2SiO_3 и $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Понижение модуля жидкого стекла свидетельствует о связывании Al_2O_3 в алюмосиликат натрия типа альфанта — изотропная фаза с показателем преломления $n_{1,2}=1,486$.

Получены (а. с. СССР 808456) калийалюминатные связки. При введении 10 % (по объему) алюмината калия наблюдается

ТАБЛИЦА 12. Вязущие свойства смешанных связок

Для смешанных связок Ж/Т = 0,85 мл/г. Связки составов при хранении становятся непрозрачными, но гель на них выпадает.

Жидкое стекло $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Al}(\text{OH})_3/\text{NaOH}$ в алюми- натном растворе	Характеристика связки						Прочность при сжатии (в МПа) образцов черта				
		объемное отношение алюмината и жидкого стекла	$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	массовое отно- шение $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (на прокаленные оксиды)	плот- ность, г/см ³	устойчи- вость на воздухе, мес	Прочность при сжатии (в МПа)			
									1 сут	3 сут	7 сут	14 сут
3	—	0	3	—	—	1,47	—	0	60	165	260	300
	0,2	20/80	1,65	21,8	13,2	1,478	6	215	390	490	520	600
	0,3	30/70	1,25	13,4	10,4	1,482	6	130	330	375	525	900
	0,4	20/80	1,25	8,5	6,8	1,485	6	150	265	450	650	840
	0,5	10/90	2,24	11,2	6,7	1,482	6	120	300	450	520	700
2	0,7	20/80	1,23	4,75	9,3	1,477	6	110	390	520	600	520
1	0,7	30/70	0,65	3,0	3,80	1,43	6	50	315	375	400	750
					4,5	1,54	—	140	250	370	600	600

ТАБЛИЦА 13. Влияние активного наполнителя на вязущие свойства смешанных связок

Связка	Прочность при сжатии образцов (в МПа) через				Связка	Прочность при сжатии образцов (в МПа) через				
	Нефелиновый шлак; Ж : Т = 0,30 мл/г					Наполнитель — кислый шлак; Ж : Т = 0,20 мл/г				
	1 сут	3 сут	7 сут	14 сут		28 сут	1 сут	3 сут	7 сут	14 сут
0,2/20: 80*	450	520	500	500	490	150	260	375	390	450
0,2/30: 70	160	300	450	450	450	110	225	300	300	300
0,2/40: 60	300	300	360	350	340	150	240	300	340	410
0,3/20: 80	410	600	600	520	500	110	200	300	300	315
0,3/30: 70	130	225	410	500	400	150	260	300	350	350

* Запись 0,2/20:80 означает: 0,2 — массовое отношение $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{NaOH}$ в алюминатном растворе; 20:80 — объемное отношение алюминатного раствора и жидкого стекла.

резкое снижение вязкости, а затем по мере роста содержания алюмината — возрастание. С увеличением каустического модуля вязкость исследуемых смешанных растворов возрастает.

Наиболее устойчивыми связками являются смешанные растворы алюмината и силиката калия составов 10/90—50/50. Установлено, что понижение каустического модуля алюминатного раствора в связке уменьшает область смешиваемости.

Максимальная массовая доля Al_2O_3 , которая может содержаться в связке при условии сохранения ее стабильности, 10 % (в пересчете на сухие оксиды). При увеличении содержания Al_2O_3 происходит загустевание связки, потеря рабочей вязкости и гелеобразование — связка превращается в студнеобразную массу. В связи с этим исследовано влияние содержания Al_2O_3 на вязкость связки составов 10/90, 20/80, 30/70, 60/40. Показано, что для состава 10/90 максимальная доля Al_2O_3 1,5 %, для 20/80—4,5 %; для 50/50 — 6,5 %.

Модифицирование силикатных и алюмосиликатных клеев.

Возможно модифицирование силикатных, алюминатных, гидроксонитратных, гидроксохлоридных и алюмофосфатных связок. Разработаны многие смешанные связки, и в частности на основе силикатных и алюмофосфатных связок. Модифицирование, на наш взгляд, является весьма перспективным направлением развития химии и технологии клеев-связок, поскольку позволяет существенно изменять свойства клеев довольно простыми приемами. Модифицирование иногда достигается введением малых добавок других соединений (несколько процентов), в иных же случаях имеется возможность широко варьировать концентрационные пределы смешанных связок. Концентрационные пределы в смешанных связках определяются их устойчивостью, целесообразные же соотношения связаны с характером изменения свойства, которое хотят улучшить (вязкость, адгезионные свойства, температурные рабочие пределы и т. д.).

Хотя в сильнощелочной среде комплексобразования не происходит, прочностные характеристики образцов на смешанных связках выше, чем на одном жидком стекле. Это связано с тем, что добавки щелочных цинкатных и вольфраматных растворов уменьшают вязкость жидкого стекла, улучшая таким образом его вяжущие свойства.

Метастабильные растворы полимеров чувствительны к воздействию не только условий (Δt , pH), но и реагентов. Введение в клей-связку реагентов улучшает технические и технологические свойства клея. Модифицирование может приводить связку на грань стабильности [136]. Воздействуя на полимеризационные процессы, модифицирование может изменять степень полимерности образований в растворе, влиять на ассоциативные процессы между полимерными образованиями, воздействовать на структурирование. В определенных случаях клей-раствор переводится модифицированием в нечто промежуточное между клеем-связкой и клеем-золею или просто в клей-золь.

Можно выделить две схемы модифицирования. По первой схеме в раствор вводят вещества, также дающие полимерные образования. Впервые этот прием применен в работе [77], где был предложен принцип получения смешанных связок, в частности алюмосиликатных. Далее метод был развит и на его основе получены цинк- и вольфрамсиликатные связки. Связки готовили смешением жидкого стекла с растворами вольфрамата и цинката натрия. Цинкат натрия получали растворением свежесажденного гидроксида цинка в 40 % растворе NaOH. Ион WO_4^{2-} вносили в жидкое стекло в виде насыщенного раствора $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$. Вяжущие свойства смешанных связок на основе растворимого стекла определяли по прочности на сжатие образцов, полученных из масел пластичной консистенции (наполнитель — порошок SiO_2 с удельной площадью поверхности 3000—3200 cm^2/g при соотношении Ж/Т=0,80 мл/г (табл. 14).

ТАБЛИЦА 14. Вяжущая активность модифицированных силикатных связок

Обозначения: Ж — жидкое стекло с молярным отношением $SiO_2/Na_2O=3$, $\rho=1,47$ г/ cm^3 ; Ц — раствор цинката натрия с молярным отношением $Na_2O/ZnO=1,4$, $\rho=1,42$ г/ cm^3 ; **В — насыщенный раствор вольфрамата и алюмината натрия.

Состав связки	Объемное отношение в связке	Прочность при сжатии (в МПа) образцов через			
		3 сут	7 сут	38 сут	3 мес
Ж/Ц	50/50	13,0	27,0	30,0	40,0
	25/75	15,0	30,0	36,0	53,0
	75/25	15,0	22,5	22,5	36,0
Ж/В	10/90	15,0	15,0	37,5	—
	30/70	22,5	30,0	45,0	—
	50/50	11,0	25,0	25,0	—

Несмотря на то, что в сильнощелочной среде комплексообразование не происходит, прочностные характеристики образцов на смешанных связках выше, чем на одном жидком стекле. Это связано с тем, что добавки щелочных цинкатных и вольфраматных растворов уменьшают вязкость жидкого стекла, улучшая, таким образом, его вяжущие свойства.

По другой схеме в клей-связку вводят вещества или изменяющие рН, или воздействующие на процессы структурирования в системе, а также полимеризационные процессы. В этом случае устойчивость клея сохраняется при введении добавок до 2 %, причем устойчивость может повышаться, или понижаться. При введении добавок-модификаторов такого типа часто трудно разделить модифицирующее действие от отверждающего.

Возможно адсорбционное модифицирование, которое связано с наличием на поверхности активных групп: а) недиссоциированных силанольных ($\equiv Si-OH$); б) силоксановых связей ($\equiv Si-O-Si \equiv$); в) диссоциированных групп, являющихся отрицательными центрами ($\equiv Si-O^-$) и определяющих отрицательный

заряд поверхности. Концентрация этих видов центров связана с рН — в кислой области преобладают силанольные группы, способные образовывать водородные связи. Наличие отрицательных центров — центров адсорбции позволяет модифицировать поверхность катионными ПАВ и полимерами. Изменяя количество ПАВ, можно регулировать тип структурообразования — раствор или коллоидный раствор (при минимальной концентрации — коагуляционное сцепление частиц по лиофобным участкам).

Гидрокарбонаты аммония и натрия вводят для повышения водостойкости материалов на основе растворов щелочных силикатов. Кислые соли ортофосфорной кислоты используют для повышения температуростойкости, механической прочности, кислотостойкости. Применение органических реагентов повышает адгезию жидких стекол, улучшает водостойкость и прочность материалов на их основе. В качестве модификаторов используют: $\text{Al}(\text{OH})_3$, Al_2O_3 , MgO , MgSiF_6 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, BaO , $\text{Si}(\text{OH})_2$, ZnO , ZrO_2 , CaF_2 , MgF_2 , AlF_3 , CuF_2 , ZnF_2 , ZrF_2 .

Систематическое исследование модифицирования жидких стекол проведено Даниловым, Корнеевым, Морозовой на основе анализа физикохимии явления. По предложенной этими авторами классификации выделяют кислые добавки, понижающие щелочность и способствующие формированию полисиликатных ионов. К таким добавкам относят вещества, рН растворов которых меньше 11 (рН жидких стекол 11—12) — неорганические и органические кислоты, кислые соли, пиросоли, соли слабых оснований. Так как гидроксид-ионы служат донорами электронных пар, к кислым добавкам относят также электронно-ненасыщенные соединения (кислотные оксиды, оксиды некоторых металлов, сложные эфиры). При введении этих добавок возрастает модуль жидкого стекла.

Свободную пару электронов в растворимых стеклах имеет также ион $[\equiv\text{Si}-\text{O}]^-$, способный взаимодействовать с ионами нещелочных металлов с образованием малорастворимых соединений. Однако при интенсивном перемешивании при растворении соединений поливалентных металлов образуется своеобразный однородный продукт — связка из аморфных силикатов металлов, что дает авторам возможность рассматривать соединения поливалентных металлов и как «кислые» добавки. На наш взгляд, все эти добавки приводят к образованию связок-золей и правильнее, может быть, их рассматривать как золеобразующие.

Вторая группа модификаторов — о с а ж д а ю щ и е: оксиды, гидроксиды, соли, органические соединения поливалентных металлов, образующие силикаты с меньшей растворимостью, чем щелочные силикаты. На наш взгляд такого типа соединения должны рассматриваться не только как модификаторы, но и как осадители или вещества-золеобразователи. В зависимости от условий протекания реакции аморфные новообразования могут находиться в столь тонкодисперсном состоянии, что раствор жидкого стекла не теряет агрегативную устойчивость.

Далее выделяют высаливающие добавки, вызывающие перераспределение сольватной воды, что способствует полимеризации силикат-ионов и формированию низкоосновных щелочных силикатов. К высаливающим модификаторам относят нормальные соли щелочных металлов. «Нейтральные» электролиты могут отбирать от катионов и анионов часть сольватной воды, стабилизирующей раствор, что будет вызывать высаливание щелочных силикатов. Кроме того, будет изменяться распределение воды между катионами и анионами. Снижение сольватной оболочки у анионов будет способствовать их полимеризации и выделению кремнезема.

В следующую группу входят гидрофильные добавки, связывающие физически или химически воду (вещества, образующие кристаллогидраты или тонкодисперсные наполнители, цеолиты), что, повышая концентрацию растворов щелочных силикатов, способствует полимеризации силикат-ионов.

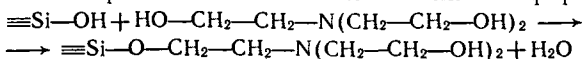
Сшивающие добавки — это органические соединения, способствующие за счет электронно-донорных групп сшиванию кремнекислородных олигомеров (спирты, простые эфиры, кетоны, амины, амиды — неионные водорастворимые соединения). Своими функциональными группами эти соединения связываются с гидроксильными поверхностными группами кремнекислородных олигомеров через водородные связи. Таким образом, полифункциональные органические соединения выполняют функции мостиков, сшивающих молекулы поликремниевой кислоты.

Последней группой являются кремнийсодержащие вещества — активный кремнезем, силикатные стекла, галогениды кремния, фторсиликаты, силициды. Взаимодействуя с растворимыми стеклами, такие вещества повышают концентрацию силикат-ионов в растворе, что способствует полимеризации.

Из этого интересного анализа вытекает, что часто трудно разделить модифицирование от отверждения щелочных связей. Однако становятся ясными широкие возможности для модифицирования свойств силикатных клеев.

Модифицирование жидких стекол проводят как на стадии получения связки при растворении силикат-глыбы, так и введением добавок в готовое стекло.

Для модифицирования жидких стекол используют органические жидкости, которые могут проявлять себя как ПАВ, улучшая взаимодействие клея-связки с наполнителем [136]. Жидкое стекло может за счет гидроксильных групп (ионный обмен) и координационной ненасыщенности кремния взаимодействовать с органическими соединениями. Так, молекулы триэтанолamina могут образовывать в результате поверхностной реакции с атомами кремния кварцевого наполнителя сложные эфиры



По данным замера скорости протонной релаксации введение триэтанолamina интенсифицирует поликонденсационные процессы

ТАБЛИЦА 15. Повышение адгезии при модификации

Модификатор	Массовая доля модификатора, %	Увеличение прочности, %	
		воздушное твердение	термо-обработка
Триэтиламин	1,0	80	20
Триэтаноламин	0,5	220	28
Глицерин	0,5	70	39
Ацетоуксусный эфир	0,25	210	34
Триацетин	0,25	180	34
Полиакриловая кислота	0,25	220	27
Фенолоформальдегидная смола	2,0	55	34

в жидких стеклах, например приводит к возрастанию вязкости, связанной со структурообразованием. Введение тиомочевины ускоряет растворение силикат-глыбы. Органические модификаторы также повышают адгезию к кварцевому наполнителю (табл. 15) и прочность материала.

Устойчивость связей сохраняется, если модификатор вводят в количестве не более 0,25 %.

В интервале некоторых значений pH сосуществуют алюминатные и силикатные комплексные ионы, и на этом основано получение алюмосиликатной связки [135]. Можно было ожидать, что введением в растворимые стекла растворов щелочных галлатов возможно их модифицирование. В работе [104] такая возможность реализована. Модифицирование осуществляли добавлением галлата натрия в жидкое стекло с $M=2,84$, $\rho=1,52$ г/см³.

Введение галлата снижало вязкость растворимого стекла. Связки с объемной долей галлата от 10 до 30 % устойчивы, при введении 40 % галлата они загустевают и выпадает гель. Введение 10 % галлата не ухудшает вяжущую активность клеев-связок (наполнитель — кварц) (табл. 16).

Галлатные связки. Поскольку галлий — аналог алюминия, можно ожидать образования при растворении галлатов в воде вязких растворов с клеящими свойствами. Галлий — элемент с ярко выраженной активностью, причем кислотные свойства у гидроксида галлия выражены несколько сильнее, чем у гидроксида алюминия. Активными компонентами при отвердевании

ТАБЛИЦА 16. Влияние галлата натрия на свойства связки

Объемное отношение галлата и жидкого стекла	Прочность при сжатии (в МПа) через		
	7 сут	14 сут	28 сут
0/100	240	300	420
10/90	330	300	300
20/80	180	195	240

ТАБЛИЦА 17. Свойства связок на основе галлатов натрия

Наполнитель или отвердитель	$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Ga}_2\text{O}_3}$	Плотность, г/см ³	Прочность при сжатии (в МПа) через		
			7 сут	14 сут	28 сут
Нефелиновый шлам	1,33	1,31	9,0	10,5	12,0
	2,0	1,20	12,0	—	12,0
Бентонит	1,33	1,31	12,0	21,0	22,5
	2,0	1,20	24,0	12,0	16,5

вяжущих систем на основе галлатов натрия могут быть гидроксид галлия или гидраты галлатов, которые конденсируются из раствора. Галлат натрия получали спеканием при 950 °С смеси Ga₂O₃ и Na₂CO₃ (1:1), спек выщелачивали горячей водой. Раствор отфильтровывали, упаривали на водяной бане. Таким путем приготовлены растворы плотностью 1,31 и 1,20 г/см³, каустический модуль которых составлял 1,3 и 2. Полученные связки обладали вяжущими свойствами (табл. 17) [104].

Германатные связки. Германий — аналог кремния и должен давать вязкие растворы солей щелочных металлов, аналогичные растворам силикатов щелочных металлов. Германаты калия более легкоплавки и должны лучше растворяться в воде. Кроме того, с увеличением радиуса катиона растет устойчивость комплексных соединений. Поэтому германатную связку получали на основе германатов с GeO/K₂O=2. Для этого смесь GeO₂ и K₂O (2:1) спекали при 900—950 °С, а затем спек (аналог силикат-глыбы) измельчали и растворяли в автоклаве при 150 °С и 0,59 МПа. Таким образом получали раствор плотностью 1,2 г/см³ с модулем GeO₂/K₂O=1. Сочетание такой связки с кварцевым наполнителем давало материал с относительно низкими прочностями (~6,0 МПа). Введение в связку отвердителя, позволяющего образовываться нерастворимым кальциевым силикатам, повышало прочность материала до 15 МПа.

В водных растворах щелочных германатов присутствуют мономерные анионы, недиссоциированная германиевая кислота и полимерные анионные группировки, соотношения между которыми зависят от pH растворов. В работе [104] получены связки на основе германатов натрия, которые готовили растворением оксида германия (растворимая модификация) в растворе щелочи. Такая связка имела степень основности 0,8 и плотность 1,43 г/см³; она обладала устойчивостью до 2 сут. Свойства связки приведены в табл. 18.

Боратные связки. Поскольку бораты щелочных металлов полимерны и хорошо растворимы в воде, то опираясь на представления о кристаллоидном характере концентрированных растворов, можно было ожидать, что пересыщенные растворы боратов щелочных металлов будут аналогами силикатных связок. В работе [46] литиевую связку готовили, растворяя карбонат лития в

ТАБЛИЦА 18. Вяжущие свойства связок на основе германатов натрия ($M=1,25$)

Наполнитель	Плотность, г/см ³	Ж/Т, мл/г	Прочность при сжатии, МПа
Нефелиновый шлам	1,27	0,24	33
MgO (плавленый)	1,27	0,27	13
SiO ₂	1,30	0,36	2,5

горячем растворе борной кислоты, а для связок с более высоким содержанием В₂О₃ в раствор дополнительно вводили при нагревании борную кислоту. Затем растворы кипятили до удаления СО₂ и выпаривали на водяной бане для увеличения плотности. Натриевую связку получали синтезом метабората натрия и его растворением в воде в автоклаве при 150 °С и давлении 0,59 МПа. Калиевую связку готовили растворением тетрабората калия, причем к раствору для повышения устойчивости добавляли MgCl₂. Свойства связок приведены в табл. 19.

ТАБЛИЦА 19. Вяжущие свойства боратных связок (Ж/Т=0,1 мл/г)

Связка	Наполнитель	В ₂ О ₃ М ₂ О	Плотность, г/см ³	Устойчивость	Продукты отвердения	Прочность при сжатии (в МПа) через	
						7 сут	28 сут
Литиевая	Бентонит	6,05	1,24	Устойчивая	Стеклообразные	—	14,0
	Fe ₂ O ₃					—	14,0
Натриевая	Нефелиновый шлам	1,03	—	45 мин	Кристаллические	9,0	11,5
Калиевая	Бентонит	3,68	1,22	10 ч	То же	12,0	14,5
	Fe ₂ O ₃					—	13,0

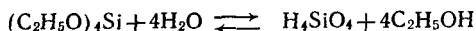
Не очень высокая вяжущая активность щелочных боратных связок связана с относительной легкостью гидролитического расщепления связей В—О.

Литий- и калийборатные связки в композиции с бентонитом или нефелиновым шламом имеют адгезию к титану, латуни, нержавеющей стали 1,5—2,2 МПа.

Отвердевание связок протекает вследствие образования ассоциатов в растворе при изменении рН (СО₂ воздуха) с выделением кристаллогидратов полиборатов лития и калия; кроме того, цементирующие фазы образуются в результате взаимодействия с наполнителем (полибораты железа).

Клей-связки часто содержат зародыши твердой фазы или некоторое количество зольных частиц. Поэтому разделение клеев на клей-связки и клей-золи в определенной степени условно. Однако существуют и типичные клей-золи, например золи кремниевой кислоты. Крайнее положение по степени дисперсности занимают связки-гели — суспензии, получаемые, например, по методу Пивинского [137].

Коллоидный раствор кремниевой кислоты можно получать из силиката натрия с помощью извлечения из раствора катиона Na обменными смолами. Такие золи малоустойчивы (получают на холоду) и имеют низкую концентрацию. Золь переходит в гель в течение суток. Более распространен способ получения коллоидных растворов кремниевой кислоты из органических эфиров ортокремниевой кислоты. Для этой цели получают концентрированный золь поликремниевой кислоты. В одном из вариантов такой золь получили гидролизом этилового эфира ортокремниевой кислоты (этилсиликата) в присутствии нескольких капель соляной кислоты как катализатора. При добавлении к таким эфирам большого количества воды идет гидролиз и образуется спирт и кремниевая кислота:



Реакция сильно смещена вправо, поэтому для повышения устойчивости раствора ее проводят в присутствии спирта. Для стабилизации раствора кремниевой кислоты к нему добавляют борную кислоту, бораты или несколько капель концентрированной минеральной кислоты [138]. Устойчивость раствора кремнеэтилового эфира повышают, заменяя спирт ацетоном. Для получения коллоидного раствора кремниевой кислоты используют 85 % этиловый спирт: к 100 мл тетраэтилового эфира ортокремниевой кислоты (свежеперегнанного при 167—168 °С) приливают при энергичном перемешивании 45 мл 85 % этилового спирта. К смеси добавляют 15 мл воды и 2 капли концентрированной азотной кислоты. В растворе находятся в равновесии эфир и ортокремниевая кислота.

Устойчивость золя определяется рН среды, концентрацией SiO₂ и органических растворителей. Полярные растворители (спирт) стабилизируют поликремниевую кислоту, так как образуются комплексы на основе водородных связей. Свойства водно-спиртовых золь кремниевой кислоты, образующихся после гидролиза раствора этилсиликата, зависят от: а) соотношения этилсиликата, спирта и воды, количества соляной кислоты; б) температуры и длительности гидролиза; в) степени полимеризации кремнекислоты; г) отношения Т/Ж. С увеличением концентрации этилсиликата в исходной композиции (этилсиликат — этиловый спирт — вода — соляная кислота) и соответственно повышением концентрации SiO₂ в золе устойчивость золя к за-

студневанию падает. Аналогичная картина наблюдается и при повышении концентрации кислоты в композиции. Таким образом, изменяя состав композиции, можно регулировать время застудневания от суток до 30, что позволяет регулировать дисперсность золя (удавалось получать системы с размером глобул 0,1 нм) и глубину полимеризации поликремниевых кислот. По другому способу золь кремниевой кислоты получали взаимодействием жидкого стекла ($\rho=1,2 \text{ г/см}^3$) с модулем 2,36 и серной кислоты ($\rho=1,25 \text{ г/см}^3$) в смесительной форсунке.

Все же наиболее тонкодисперсный золь кремниевой кислоты получают гидролизом водно-спиртового раствора этилового эфира ортокремниевой кислоты, содержащей 25 % SiO_2 . Иногда важно, чтобы связка на основе кремниевой кислоты содержала специфические катионы (для обеспечения ими специфических условий при спекании изделий на таких связках, или использовании таких систем в качестве стекломалей, или для создания особых свойств). В этом случае нужные ионы вводят с помощью растворов нитратов. Таким образом получают полукolloидные растворы, которые, на наш взгляд, можно рассматривать как специфические смешанные связки. В виде нитратов возможно вводить Si, Na, K, Ca, Zr, Sr, Al. Если надо ввести Ba, Zr, Pb, Co, Ni, Cr, то сначала вводят в золь кремниевой кислоты растворы нитратов щелочных металлов и борной кислоты, а затем уже нитраты Ba, Pb и т. д. В этом случае предотвращается образование осадков.

Если связка будет подвергаться термическому воздействию, то следует учитывать, что нитраты имеют низкие температуры диссоциации (Co, Fe — 50—60, Zr, Cr, Mn, Ni, Zr, Ca, Al, La — 100—150, Pb, Be, Zr, Cu, Mg — 200—350, Na, K, Ba, Sr — 400—600 °C) и при их разложении будут выделяться оксиды азота. При разложении ацетатов, нитратов этого не происходит. Поэтому предложено готовить ацетатные полукolloидные растворы кремниевой кислоты [138]. Водорастворимы многие ацетаты, и в частности ацетаты Li, Na, Co, Mg, Ca, Pb, Cr. Все эти ацетаты являются кристаллогидратами. Срок живучести полукolloидных кремнево-ацетатных растворов невелик и соответствует 30—60 мин. Живучесть связки можно увеличить, вводя борный ангидрит.

В настоящее время разработаны методы получения золь аморфного кремнезема с частицами от 5 до 25 нм и массовой долей до 50 %. [53]. Обзор методов получения гидрозоль дан в [54]. Кремниевая кислота полимеризуется при $\text{pH}=7 \div 10$ с образованием дисперсных частиц, причем агрегация не наступает, если концентрация электролита меньше 0,1—0,2 н. Наблюдается коалесценция и рост частиц (при 50—100 °C — до 8 нм, в автоклаве при 350 °C — до 150 нм). Если полимеризацию кремниевой кислоты вести при комнатной температуре в нужной области pH, удается получить концентрированные золи. При нагревании до 100 °C и выпаривании получают золи с массовой долей SiO_2 до 20 % и частицами размером 5—6 нм. Для более концентриро-

ванных золей нужно получать более крупные частицы, для чего предложены различные методы.

Существуют термодинамические факторы, предотвращающие рост или агрегирование частиц, т. е. противодействующие изменению энергии Гиббса при уменьшении площади поверхности. Такими факторами являются адсорбция жидкой фазы или противоионов, изменяющая энергию Гиббса поверхности раздела. В гидрозольях кремнезема энергия поверхности раздела аморфный кремнезем — вода равна $5 \cdot 10^{-2}$ Дж/м². Если принять, что на 1 нм² приходится 8 атомов кремния, то понижение энергии при уменьшении поверхности может достигать до 3,8 кДж/моль поверхностных атомов кремния. Если коллоидные частицы стабилизированы термодинамически, то равновесное значение энергии должно быть того же порядка. Эта стабилизирующая энергия появляется за счет адсорбции ионов OH⁻ и противоионов Na⁺ на поверхности коллоидных частиц. Обеспечение устойчивости зольей обычно рассматривают с позиций двойного слоя (теория ДЛФО).

Понижение удельной поверхностной энергии золя возможно или в результате роста частиц (коалесценция), или вследствие их агрегации. Для этого необходимо изменить ионизацию поверхностных групп на противоположную по знаку и возвратить адсорбированные ионы в межциллиндрную жидкость. Оценочные расчеты показывают, что для этого отношение SiO₂/Na₂O должно для 15 %-ного золя с размером частиц 4,5 нм ($S = 600$ м²/г) составлять 50/1, а для 40 %-ного золя с частицами диаметром около 14 нм ($S = 200$ м²/г) — 170/1 (в промышленных золях). Если частицы золя доведены до 70—100 нм, их можно видеть.

Золи кремнезема получают, стабилизируя их щелочью. Золь с частицами 5 нм стабилизируют натриевой щелочью при отношении 25/1. Если используют калиевую или литиевую щелочь, то можно получать растворы с частицами золя менее 5 нм, вплоть до молекулярных. Предотвращают загустевание или гелеобразование, кроме калиевых или литиевых щелочей, основание тетраметиламмония, танедин, комплекс меди с этилендиамином. Растворы, содержащие малые частицы полианионов, можно рассматривать как зародыши коллоидных или как небольшие заряженные частицы, называемые «полисиликатными».

При высоких степенях пересыщения размер критического зародыша весьма мал и из-за своей малости не соответствует определенной кристаллической фазе; в результате фаза выделяется структурно неупорядоченной (аморфной). Для кремнезема энергетическое различие между аморфным и кристаллическим состоянием мало, а перестройка силоксановых связей в системе требует высокой энергии активации. Поэтому золи и гели кремнезема устойчивы и не кристаллизуются.

Золи с частицами более 10 нм, стабилизированные щелочью, могут быть сконцентрированы до 500—700 г SiO₂ на 1 л, но имеют высокую вязкость [55]. Вязкость понижают, сжимая двойной

слои. С этой целью добавляют небольшое количество Na_2SO_4 и NaCl так, чтобы стабильность золя не нарушилась. Известна стерическая стабилизация золей SiO_2 неионными молекулами, например спиртами. Стерическую стабилизацию сочетают с ионной.

Методом светорассеяния и малоуглового рентгеновского рассеяния исследовано структурообразование (образование гелей из золей) в гидрозолях SiO_2 , полученных из растворов силикатов натрия, и гидрозолях SiO_2 , модифицированных Al_2O_3 (алюмосиликатных золях) [93]. Показано, что первичные частицы золя имеют средний размер $1,5 \cdot 10^{-7}$ см. Скорость агрегации до формирования геля (до потери текучести) в гидрозолях кремнезема выше, чем в случае модифицирования золя оксидом алюминия. К моменту потери системой подвижности средний размер частиц (агрегированных) — $(6,5 \div 8,5) \cdot 10^{-6}$ см, а в алюмосиликатных золях — $(4 \div 6) \cdot 10^{-6}$ см при концентрации $2-1,5 \cdot 10^{-2}$ г/см³.

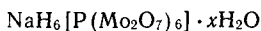
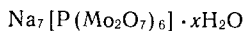
Очень интересны связи-гели, полученные Пивинским [137]. Главное преимущество этих связей состоит в том, что готовят их из кварцевого песка измельчением в водной среде, хотя Пивинский и начинал с измельчения кварцевых стекол. Аналогичным образом получают связи на основе корунда, муллита ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$) или шпинели ($\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$).

В ЛТИ имени Ленсовета получены золи гидратированных диоксидов олова и титана с содержанием оксидов от 5 до 15 %.

Связки на основе золей TiO_2 , в частности на основе титанатов бария, представляют интерес в технике керамических диэлектриков. Исследования показали, что в этом случае применение золя TiO_2 приводит к понижению температуры спекания материала.

ДРУГИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СВЯЗУЮЩИЕ

Связки на основе гетерополисоединений. Уже отмечалось, что расширение кислых связей может идти, главным образом, по линии использования гетерополисоединений. В этом случае получение связей происходит вследствие усложнения анионного состава. В качестве примера можно привести связи на основе солей молибдена и вольфрама, полученные в ЛТИ имени Ленсовета. При нейтрализации фосфорной кислотой растворов молибдата и вольфрамата натрия получают соли различной степени замещения:



Насыщенные растворы таких высокозамещенных солей являются вязкими растворами, обладающими клеящими свойствами. Для получения связей на такой основе насыщенные водные растворы молибдата и вольфрамата натрия смешивают с фосфорной кислотой ($\rho = 1,71$ г/см³) из расчета 13—15 мл кислоты на 40 г соли. Далее смесь нагревают, упаривают в течение 1 ч до плот-

ТАБЛИЦА 20. Свойства материалов на основе молибдатной и вольфраматной связок

Связка	Наполнитель	Ж/Т, г/г	Прочность при сжатии, МПа			
			после 2 сут на воздухе	после нагревания в течение 30 мин при температуре, °С		
				100	300	500
Фосфорномолибденовая	Mo	0,10	47,0	—	120,0	180,0
	MoO ₃	0,12	22,5	32,0	30,0	20,0
	MoO ₃	0,12	15,0	20,0	20,0	10,5
	SiO ₂	0,10	7,5	7,5	10,5	12,0
Фосфорновольфрамовая*	W	0,07	22,5	—	75,0	120,0
Вода	Mo	0,10	—	—	—	30,0

* Давление формования 150 МПа.

ности 2,2—2,4 г/см³. Свойства композиционных материалов на основе фосфорномолибденовой связки приведены в табл. 20.

Если связку использовать при получении металлокерамических материалов, присутствие кислой связки должно приводить к облегчению спекания. Данные табл. 20 подтверждают, что фосфорномолибденовая и фосфорновольфрамовая связки могут быть минерализаторами спекания тугоплавких металлов.

Известно, что в качестве связующих используют восстановленные формы кремнемолибденовой и кремневольфрамовой кислот в зависимости от природы восстановителя — цинка, железа, кобальта, меди, свинца. Одновременно ведут гетерофоретическое осаждение гетерополикислот и электрохимическое выделение коллоидных металлов и получают композиционные материалы или покрытия на основе неорганических полимеров — металлополимеров, рабочая температура которых до 1000 °С. Такие материалы обладают интересными электрическими, каталитическими и защитными свойствами.

Гетерополисоединения представляют широкие возможности для создания новых связок. Вследствие склонности этих солей образовывать в растворах водородные связи и на их основе ассоциаты, растворы многих гетерополисоединений представляют связки — сиропоподобные растворы с характерными для связок свойствами. В качестве примеров перечислим наиболее вероятные клеящие системы на основе различных групп гетерополисоединений.

Гетерополисоединения на основе:

бора — растворы вольфрамобората натрия, калия, цинка, железа, кобальта;

кремния — эфират ненасыщенной кремневольфрамовой кислоты (связка на основе испарения растворителя), растворы вольфрамосиликата лития, восьмизамещенных вольфрамосиликата натрия, магния, стронция, четырехзамещенного алюминия, растворы кремнемолибдатов алюминия и хрома;

фосфора — эфират фосфорновольфрамовой кислоты (связки на основе испарения растворителя), растворы вольфрамофосфатов натрия (пяти- и семизамещенные), калия, бария, молибденофосфаты кальция, стронция, бария;

алюминия — растворы аммониевой и бариевой солей алюмо-вольфрамовой кислоты, горячий раствор аммониевой соли алюмомолибденовой кислоты;

титана — горячий раствор молибдентитаната аммония;

железа — растворы железовольфрамовой кислоты и вольфрамоферритов бария и калия.

Связки на основе соединений свинца и олова. В нейтральных и слабокислых растворах солей свинца(II) существуют полимерные гидроксокомплексы. При отношении $[\text{OH}^-]/[\text{Pb}^{2+}] < 1$ преобладающей формой являются ионы $\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{4+}$.

Растворы станнатов при подкислении образуют полимерные анионы, конденсация которых приводит к образованию оловянных кислот. В работе [80] получены кислая, нейтральная, щелочная связки на основе гидроксокомплексов свинца(II) и связки-клеи на основе щелочных станнатов — аналоги силикатной связки. Для получения связок применяли хорошо растворимые в воде нитрат и ацетат свинца. Связки на основе основных ацетатов получали при растворении свежесажженного гидроксида свинца в растворе ацетата свинца или в растворе уксусной кислоты при нагревании и перемешивании. Связки-клеи на основе основных нитратов свинца синтезировали растворением оксида свинца в растворе нитрата свинца или азотной кислоты. Пломбитные связки-клеи получали растворением оксида свинца в растворе NaOH . Связки-клеи на основе щелочных станнатов готовили растворением свежесажженной оловянной кислоты в растворе щелочи. Растворы доводили до большей плотности выпариванием. По анализу определяли модуль связок $\text{PbO}/\text{Na}_2\text{O}$ или $\text{SnO}_2/\text{Na}_2\text{O}$. Ниже приведены некоторые характеристики полученных связок:

	Степень основности или модуль	Плотность, г/см ³
Гидроксоацетат свинца(II)	30	1,52
Гидроксонитрат свинца(II)	30	1,54
Пломбиты натрия	0,1	—
Станнаты калия	1,54	1,56
Станнаты натрия	0,70	1,37

Устойчивость всех приведенных связок изменялась в пределах от 1 до 2 сут, причем в процессе работы со щелочной плумбитной связкой выпавшие кристаллы можно было перевести в раствор нагреванием.

Свойства связки на основе олова с различными отвердителями-наполнителями приведены в табл. 21.

Щелочную плумбитную связку можно использовать для склеивания оптических и кварцевых стекол. Клеевую композицию готовили из тонко измельченного стекла и щелочной плумбитной связки. Разработанная композиция испытана в качестве клея

ТАБЛИЦА 21. Вяжущие свойства связки на основе стannата калия ($M=1,54$)

Наполнитель	Плотность, г/см ³	Ж/Т, мл/г	Прочность при растяжении, МПа
Бентонит	1,56	0,45	7,5
Нефелиновый шлам	1,56	0,28	3,0
SiO ₂	1,56	0,4	4,5

для склеивания оптики из кварцевого стекла и показала хорошие результаты — прочность на разрыв клеевого соединения достигала 5,0 МПа.

Прочность на сдвиг клеевой композиции (МПа):

Измельченное кварцевое стекло — раствор плюмбита натрия	20,0
Измельченное стекло ТФ-1 — раствор плюмбита натрия	5,5
Измельченное стекло Ф-8 — раствор плюмбита натрия	5,5

СВЯЗКИ — НАСЫЩЕННЫЕ РАСТВОРЫ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ

Исходя из общих принципов проявления вяжущих свойств [81], можно предположить, что насыщенный раствор кристаллогидрата может играть роль связки. При смачивании порошкообразного материала таким раствором часть растворителя (воды) будет адсорбирована на поверхности частичек, что приведет к пересыщению и далее к кристаллизации раствора. Способствовать кристаллизации будет пониженная растворяющая способность адсорбированной воды (диэлектрическая проницаемость пленочной воды 2—5). Учитывая высокие исходные значения Т/Ж (10/1), можно ожидать, что кристаллизация гидрата приведет к заметному упрочнению образцов. Однако, как показывает эксперимент, прочность таких образцов невысока и часто имеет тот же порядок, что и прочность образцов, отформованных на воде. Вместе с тем имеют место случаи, когда прочность образцов, отформованных на насыщенных растворах кристаллогидратов, в 2—3 раза больше прочности образцов, отформованных на воде.

Если образцы, отформованные на насыщенных растворах кристаллогидратов, подвергнуть термообработке при 105—110 °С, то их прочность резко возрастет.

Поскольку мы сталкиваемся, в сущности, с новым типом связей, для объяснения перечисленных выше эффектов необходимо первоначально рассмотреть особенности синтеза, прочности и адгезии в случае использования в качестве связки воды.

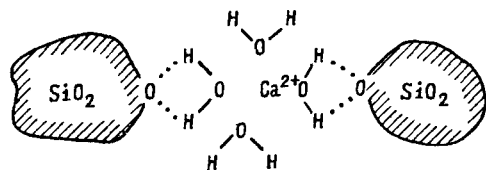
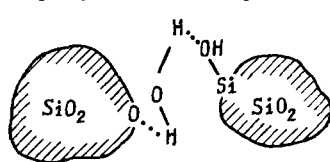
В работе [83] отмечено, что если наполнитель имеет высокую удельную площадь поверхности, то такие порошки можно превращать в материалы или изделия, используя в качестве связки воду. Это обусловлено тем, что на поверхности твердого тела (порошка), ввиду асимметрии строения поверхностного слоя кристалла, имеются ненасыщенные поля. Напряженность таких полей

может достигать значений 10^5 — 10^8 В/м, а радиус их действия — 10^{-8} см, т. е. соизмерим с размерами молекул. При погружении твердого тела в воду такие поля насыщаются полярными молекулами воды. Причем образующийся слой адсорбированной воды структурирован, в результате чего изменяются свойства воды ($\rho = 1,2 \div 1,3$ г/см³; $\epsilon = 2 \div 5$).

Если прослойка между склеиваемыми частицами уменьшается до толщины пленки структурированной воды, то такая пленка будет связывать соприкасающиеся частицы. Поскольку толщина структурированной пленки 2—10 нм, то трудно ожидать, что за счет естественного испарения из клеевого шва или из изделия, изготовленного литьем или прессованием, удастся уменьшить толщину водной прослойки до таких значений. Связывание происходит посредством водородных и донорно-акцепторных связей [81].

Упорядоченное структурированное состояние воды характеризуется стабилизирующим действием водородных связей на молекулы воды, делающим их менее подвижными. При большой толщине водной прослойки такой эффект снижается. Поэтому в реальных технологических условиях применения в качестве связок растворов гидратов частицы связывают более толстые пленки, в которых вода в меньшей степени приобретает квазитвердое состояние, чем в пристенно-структурированном слое. В результате прочность изделий, полученных в условиях естественной сушки, невелика и колеблется в зависимости от удельной площади поверхности порошка от 0,1 до 1,0 МПа для литых и до 0,8—5,0 МПа для прессованных изделий. Невелика и адгезионная прочность.

Если полученные таким путем изделия или клеевые соединения подвергнуть термообработке, то из-за принудительного удаления «избыточной» воды и утоньшения водной прослойки в зонах контакта между частицами прочность изделий должна повыситься. В действительности картина сложнее, и связано это с тем, что на поверхности твердой частички при контакте с водой образуются специфические гидроксильные поверхностные группы;



влияние на упорядочение структуры пленки оказывают также ионы. Схема связывания двух соприкасающихся частиц с помощью водородных связей показана на рис. 9. Здесь не учтено влияние ионов в растворе, а концентрация воды в зоне контакта достаточно мала. То, что на рис. 9 показано на

Рис. 9. Адгезия частиц золя SiO_2 .

примере кремнеземистых порошкообразных материалов, в равной мере должно относиться и к таким оксидам, как Fe_2O_3 и Al_2O_3 .

Проанализируем влияние электролита, присутствующего в растворе, на рассмотренные выше явления. Остановимся сначала на явлениях, связанных с влиянием находящихся в растворе ионов на структурирование водной прослойки. Электростатическое поле иона нарушает, как бы «плавит», водную решетку, поэтому структурирование воды под влиянием поверхностных полей не аналогично влиянию полей находящихся в растворе ионов. Самойлов ввел понятие о положительной и отрицательной гидратации. В зависимости от свойств ионы могут упорядочивать и разупорядочивать структуру объемной воды. Следовательно, до момента, когда контакт между частицами еще не стал кристаллизационным (в результате выкристаллизовывания растворимого гидрата), свойства контакта могут как улучшаться, так и ухудшаться под влиянием растворенных ионов. Это справедливо для случая «избытка» раствора и не очень больших концентраций электролитов в растворе.

В нашем случае следует обратить внимание на то, что жидкость в контактной зоне является насыщенным раствором хорошо растворимых солей. Известно, что концентрированные водные растворы электролитов своеобразны по структуре и в случае высококонцентрированных растворов (~ 2 н.) свободных молекул растворителя в таких растворах практически нет. Все они связаны с находящимися в растворе ионами. Такие растворы ближе по структуре расплавленным электролитам, нежели к воде. Следовательно, до момента, пока прослойка раствора полностью не закристаллизовалась, в формировании контакта могут участвовать не только диполь-дипольные, но и ион-дипольные взаимодействия.

При использовании в качестве связующего насыщенного раствора гидрата в приповерхностном слое свойство растворителя резко изменяется, так как структурированный приповерхностный слой воды имеет повышенную плотность и пониженную диэлектрическую проницаемость. Таким образом, в приповерхностном слое будет происходить кристаллизация растворенного вещества. Причем условия поляризации молекул воды под влиянием поля соприкасающихся поверхностей будут приводить к упорядочению структуры новообразований, на что обратили внимание Ефремов и Розенталь, указывая на важную роль структурирования клеящей прослойки.

В процессе термообработки такой смешанный жидкостно-растворный кристаллизационный контакт заменяется на контакт за счет выкристаллизовавшегося гидрата.

В процессе удаления растворителя и перехода части молекул воды в структуру кристаллизующегося гидрата природа контакта изменяется и, судя по работе [139], адгезионный контакт на разделе двух твердых фаз (кристаллогидрат — склеиваемая по-

верхность) будет иметь электростатическую природу. Однако нельзя не учитывать, что такой контакт, в сущности, представляет эпитаксиальное сращивание разнородных кристаллов. Последнее говорит о том, что в таком контакте должны играть существенную роль валентные силы. Нельзя также исключать возможность образования водородных связей между молекулами воды, входящими в структуру кристаллогидрата (находящегося в поверхностном слое), и анионными участками склеиваемой поверхности. Несомненно, однако, что прочность контакта за счет мостика из выкристаллизовавшегося кристаллогидрата в значительной степени зависит от кристаллохимического соответствия кристаллогидрата и кристаллов, из которых сложены склеиваемые поверхности. Если имеется хорошее кристаллохимическое соответствие, то, вероятно, в образовании контакта на разделе двух твердых фаз будут преобладать валентные силы. Кроме того, свойства контакта будут связаны с поляризационными характеристиками кристаллогидрата, поскольку это может проявляться в силе водородных связей, образующихся в зоне контакта.

Поляризационные характеристики будут сказываться особенно интенсивно в период сохранения жидкости в зоне контакта. Следовательно, свойства клеевых швов или образцов, полученных тем или иным формованием и не подвергнутых термообработке, будут в значительной степени определяться поляризационными характеристиками растворенной соли. Несомненно, что на свойства контакта будут оказывать существенное влияние и поляризационные характеристики кристаллов склеиваемых поверхностей.

Свойства контакта будут определяться и физико-химическими свойствами поликристаллического сростка гидрата, образующегося в зоне контакта. Прочность таких сростков, видимо, должна быть тем выше, чем выше энергия кристаллической решетки, и, следовательно, также должна зависеть от поляризационных характеристик гидрата.

Суммарные физико-механические свойства контактной зоны определяются: а) прочностью адгезионно-эпитаксиального контакта; б) физико-механическими свойствами поликристаллического сростка в прослойке гидрата.

Если кристалло-химические характеристики (тип решетки) в ряду исследуемых солей не изменяются, то прочностные свойства контакта и образца в целом будут зависеть для слоя одного и того же аниона от силы поля катиона. Это подтверждает эксперимент. Так, прочность образцов на основе SiO_2 , затворенных насыщенными растворами сульфатов некоторых металлов, изменяется в ряду $\text{Al} > \text{Fe} > \text{Mg} > \text{Co}$ (табл. 22), т. е. коррелируется с возрастанием силы поля катиона. Такая хорошая корреляция наблюдается в том случае, если тип решетки наполнителя и кристаллизующейся соли одинаковы. Именно это имеет место при затворении SiO_2 растворами сульфатов, которые также имеют структурный тип ZnS . Если же растворами тех же

ТАБЛИЦА 22. Корреляция между свойствами связки и наполнителя

Наполнитель — молотый кварцевый песок (SiO_2), $S=2600$ см²/г; структурный тип наполнителя и решетки соли — ZnS; $T/J=10/1$; анион — SO_4^{2-} ($r=0,23$ нм).

Катион	Радиус катиона r , нм	Сила поля катиона $\frac{ne}{r^2}$	Прочность при сжатии, МПа
Al^{3+}	0,057	9,25	0,8
Fe^{3+}	0,067	6,70	0,7
Mg^{2+}	0,074	3,65	0,6
Co^{2+}	0,078	3,30	0,5
Cu^{2+}	0,080	3,14	0,2
Zn^{2+}	0,083	2,90	0,4

сульфатов затворить порошок Al_2O_3 , структурный тип которого иной (тип NaCl), то уже не получается столь строгого соответствия между прочностью и силой поля катиона, хотя тенденция такая сохраняется.

Наблюдается и третий случай: при затворении сульфатами оксида железа (сульфат и Fe_2O_3 имеют различные структурные типы) сила поля катиона вообще мало сказывается на прочностных свойствах образцов.

У хлоридов и нитратов в пределах исследуемых рядов имеются соли, относящиеся как к структурному типу NaCl, так и к структурному типу ZnS. В этом случае максимальные прочности отмечены для солей, имеющих такой же структурный тип, что и у наполнителя (табл. 23). В целом же для нитратов и хлоридов взаимное перемежающее влияние как типа структуры, так и поляризационных характеристик соли значительно усложняет картину и проследить четкие зависимости в этом случае не всегда удается.

ТАБЛИЦА 23. Влияние структуры решетки соли на свойства связки

Наполнитель — молотый кварцевый песок (SiO_2), $S=2600$ см²/г; структурный тип ZnS; $T/J=10/1$; анион — NO_3^- ($r=0,189$ нм).

Катион	Радиус катиона, нм	$\frac{ne}{r^2}$	Структурный тип решетки соли	Прочность при сжатии, МПа
Al^{3+}	0,057	9,25	ZnS	0,15
Fe^{3+}	0,067	6,70	NaCl	0,80
Ni^{2+}	0,074	3,65	ZnS	0,18
Mg^{2+}	0,074	3,65	ZnS	0,15
Cu^{2+}	0,080	3,14	NaCl	0,10
Li^+	0,068	2,16	ZnS	0,10
Cd^{2+}	0,099	2,04	NaCl	0,75
Ca^{2+}	0,104	1,87	NaCl	0,12
Si^{2+}	0,120	1,39	NaCl	0,25

Таким образом, если структурный тип соли и наполнителя одинаков, прочность изделия или клеевого шва определяется физико-механическими свойствами поликристаллического сростка в клеевой прослойке. Если же структурный тип соли и наполнителя не совпадает, прочность определяется главным образом свойствами адгезионно-эпитаксиального контакта.

Приведенный выше анализ позволяет выявить ряд важных положений, которые могут быть использованы при подборе связок в виде насыщенных растворов солей кристаллогидратов. Одним из вариантов таких связок являются горячие пересыщенные растворы гидратов. При смешении этих растворов с порошками (разбрызгиванием форсунками) последние быстро окатываются, и гранулы приобретают нужную прочность. Такой способ запатентован в ФРГ.

Возможны два варианта использования в качестве связок клеев водных растворов электролитов. В первом случае физическое связывание растворителя происходит сначала в результате адсорбции поверхностью связываемого материала, а затем вода связывается в кристаллогидраты, которые и являются цементирующими и адгезионными фазами [81]. По другому варианту происходит взаимодействие растворимого электролита со связываемым материалом с образованием более сложного соединения — кристаллогидрата [140].

В качестве связок для магниезиальных масс Суворовым и Кабановым предложено использовать растворы сульфатов, хроматов и хлоридов магния (а. с. СССР 509555, 566801). Связывание в этом случае при формовании сырца и в процессе его сушки обусловлено как образованием $Mg(OH)_2$, так и вводимых солей. Кроме того, выделяются кристаллогидраты сульфатов, хроматов и хлоридов магния.

Такие клеи-растворы используют при грануляции удобрений, таблетировании лекарств, как временные связующие при производстве дренажных работ.

В ЛТИ имени Ленсавета предложено [140] использовать в виде клеев растворы, получаемые плавлением электролитов в собственной кристаллизационной воде. Например, тиосульфат нагревают до $50^\circ C$, при этом он плавится в кристаллизационной воде. Далее добавляют небольшое количество воды (2—3%), и раствор можно использовать как клей. Клей обладает хорошей адгезией к корунду и ряду других материалов. Необходимо учитывать, что такого типа клеи неводостойки. Перспективны для получения таких связок многоводные кристаллогидраты типа квасцов.

ТВЕРДЫЕ СВЯЗКИ

Применение твердых связок-клеев основано на их плавлении. В этом случае физический контакт между склеиваемыми поверхностями обеспечивается смачиванием, а адгезия — адсорбцией, поверхностным комплексобразованием, поляризационными явле-

ниями. В образовании клеевого соединения существенную роль играет также отвердевание расплава, приводящее к образованию или стеклообразного или закристаллизованного слоя.

Можно выделить четыре группы клеев-расплавов: а) металлические (пайка, сварка); б) расплавы неорганических полимеров (сера, B_2O_3); в) расплавы легкоплавких стекол (стеклоцементы); г) «ионные» расплавы (оксидов, солей и т. д.). Необходимо при этом учитывать, что некоторые расплавы солей обладают полимерными свойствами. Так, расплавленные силикаты и бораты сильно полимеризованы.

В монографии не рассмотрены металлические клеи, поскольку пайка и сварка давно уже выделились в самостоятельные разделы науки.

Возможно также использование в качестве тугоплавких связок веществ, которые в результате окисления дают легкоплавкие маловязкие расплавы. Так, Сватовской и Сычевым предложены [141] в качестве связок бориды, при окислении которых образуется легкоплавкий B_2O_3 . Эти же авторы показали, что вследствие поверхностного взаимодействия расплава с оксидными тугоплавкими фазами Al_2O_3 , SiC клеевой шов приобретает определенную тугоплавкость. Такие твердые связки, видимо, следует называть реакционными.

Таким образом, физико-химической основой использования клеев-расплавов являются смачивание, адгезия, комплексообразование, которые рассмотрены для водных систем в предыдущих разделах. На наш взгляд, в плане использования таких клеев следует учитывать контактное плавление, тем более, что обычно керамические связки рассматривают как эвтектические расплавы.

Образование межкристаллитных связей в дисперсиях порошков, из которых сформована заготовка изделия или материала, определяется, как и для любого конденсационного процесса, понижением энергии системы за счет образования в ней межатомных связей, уменьшением поверхности раздела, снижением доли поверхностной энергии. Для обычной керамической технологии — это процессы с высокими значениями энергии активации. При получении материалов по цементной технологии конденсация дисперсий протекает при нормальной температуре за счет реакций с малыми энергиями активации. При использовании клеев типа стеклоцементов и других типов твердых клеев процессы, хотя и требуют нагрева и энергетических затрат, но более низких, чем при использовании обычных керамических связок на основе образования эвтектических расплавов.

При анализе использования в качестве клеев легкоплавких расплавов следует учитывать два положения — роль «контактного» плавления и метастабильный характер диаграмм состояния, если вклад поверхностной энергии в системе существен.

В соответствии с термодинамикой малых систем значительный вклад в энергию системы поверхностной энергии может снизить температуру появления эвтектики на $200\text{—}300^\circ\text{C}$, что, несомненно,

может играть существенную роль в межкристаллитной конденсации.

Итак, вследствие контактного плавления жидкая фаза при спекании может появиться при температуре более низкой, чем температура наиболее легкоплавкого компонента.

Образование расплава между двумя твердыми частицами ведет к появлению сил, сближающих частицы и влияющих на кинетику монолитизации.

В сложных многокомпонентных неравновесных термообрабатываемых системах при температурах намного ниже эвтектических можно обнаружить появление микрообъемов жидкости, возникающих в результате образования промежуточных полиэвтектик. Полиэвтектики являются следствием микрогетерогенности системы и исчезают по мере усреднения состава за счет диффузии и растворения в них более тугоплавких компонентов.

В основе получения материалов на основе межкристаллитных (межзерновых) связей лежат реакции комплексообразования.

Чтобы реакция комплексообразования могла произойти, необходимо обеспечить физический контакт реагирующих составляющих. Это достигается расплавлением одной из фаз или окислением компонентов связки с образованием расплава. Расплав в результате смачивания и поверхностной диффузии относительно легко обеспечивает физический контакт между спекающимися частицами основной фазы. Так как коэффициенты диффузии в маловязких расплавах при массопереносе за счет поверхностной диффузии довольно высоки, а доля вещества, участвующая в массопереносе, очень невелика (1—2 %), эта стадия вызывает относительно небольшие кинетические затруднения хотя и требует для своей реализации времени.

Прочность пористых твердых тел есть функция пористости, причем, так как поры являются концентраторами напряжений, связь между прочностью и пористостью носит нелинейный характер. Поэтому при синтезе материала из порошкообразных веществ львиная доля энергетических затрат при керамическом высокотемпературном спекании расходуется на ликвидацию пористости путем диффузионного массообмена при твердофазном спекании. При жидкофазном спекании процесс несколько облегчен, но все же является основной причиной, вызывающей длительность тепловой обработки, поскольку образующийся расплав обычно имеет высокую вязкость.

При использовании низкотемпературных маловязких расплавов [141] картина иная. В этом случае пористость заготовки (прессовки) частично снижается в результате появления маловязкого расплава. Происходит «перегруппировка» частиц основной фазы, и изделие уплотняется. Этому способствует и частичное растворение острых кромок и выступов у частиц основной фазы в легкоплавком металлическом, оксидном или ионном расплаве. Получение материалов этим методом не позволяет достигнуть значительного снижения пористости, однако прочность

материала может быть достаточно высокой (500—1500 МПа). Связано это с тем, что прочность межкристаллитных связей значительно более высока, чем обычных керамических связей, что компенсирует сохранение в материале пористости. Аналогичные явления происходят и при использовании «твердых реакционных связей».

Расплав-клей может представлять собой и ионное соединение, например фтора, который, как известно, обладает высокой электроотрицательностью и высокой комплексирующей способностью. При температурах 0,8—0,9 от температуры плавления фториды могут осуществлять химическое взаимодействие с основной фазой, образуя прочные промежуточные расплавы. В качестве этих твердых клеев можно использовать фториды металлов I группы (LiF и NaF) и их эвтектические смеси (например, мольная доля LiF — 40 %, NaF — 60 %).

Фторидные расплавы могут вначале выполнять функции среды, обеспечивающей начальное уплотнение (перегруппировку) в образце, если формируются из порошка материала, и формирование физического контакта. Далее возможно связывание кристаллитов за счет реакции комплексообразования с фторидом.

В последние годы широко используют в качестве клеев стеклоцементы, однако в этой книге они не рассмотрены.

Глава 3

ПРИМЕНЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КЛЕЕВ

ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ В КАЧЕСТВЕ КЛЕЕВ

Неорганические клеи используют в качестве высокотемпературных клеев. Их широко применяют при получении покрытий или материалов — в этом случае они представляют собой своеобразные наполненные полимерные системы. Наполнителями могут быть порошкообразные материалы (оксиды, металлы, безкислородные соединения), волокна, а также ткани — неорганические текстолиты. Преимуществом неорганических клеев является то, что это водные системы, не содержащие летучих органических растворителей.

Особенностью таких клеев, кроме возможности использования их при высоких температурах, является возможность обеспечения относительно высоких диэлектрических свойств при повышенных температурах. Неорганические клеи широко применяют для получения кислотоупорных и защитных (тепло-электро) покрытий по металлам, а также высокоогнеупорных масс и изделий. Поскольку покрытия, клеи, массы, изделия — все это смеси раствора полимера с наполнителем (активным или инертным), важно знать и учитывать такие явления, как усадка при твердении и коэффициент линейного термического расширения КТР.

Для придания клеям или изделиям способности работать в условиях высоких температур в связку вводят наполнители, а если необходимо — тугоплавкий наполнитель, не образующий легкоплавких эвтектик с остальными компонентами системы. В случае применения химических добавок — активаторов — их вначале по частям смешивают с наполнителем. Важно правильно подобрать режим термообработки (в литературе часто пишут «режим сушки»). В действительности, при термообработке имеет место как сушка — удаление физической воды, так и процессы, связанные с отвердеванием. При использовании клея на основе корунда и АФС рекомендуется подъем температуры до 330 °С со скоростью 25 °С в час, а затем выдержка 6 ч.

В случаях, когда крепят цементом тонкие проволоки или соединяют детали с контролируемыми расстояниями между ними, а также при необходимости строгой дозировки клея, большое значение приобретает стабильность клеев. Для получения стабильных связей необходимо тщательно корректировать соотношение исходных компонентов и температурный режим приготовления. Шлифование поверхностей повышает механическую прочность склеивания. Так, прочность при отрыве нешлифованных керамических дисков (клей на АФС) — 1,2 МПа, шлифованных — 8 МПа.

Качество склеивания неорганическим клеем зависит от подготовки склеиваемой поверхности, вязкости связки и характера клеевого шва. Часто для повышения прочности необходима термообработка — подъем температуры до 100—300 °С увеличивает прочность склеивания в 1,5—2 раза. Повышению прочности клеевого шва способствует контактное давление (1 кПа). Для клеев следует использовать тонкодисперсный монофракционный наполнитель, при получении покрытий — полидисперсный (от 1 до 20 мкм). Содержание наполнителя может колебаться, причем имеется оптимальная концентрация, обеспечивающая максимальную прочность шва.

Концентрация наполнителя влияет на КТР, водостойкость, прочность клеевого соединения. Например:

Массовая доля SiO ₂ , %	75	90
КТР · 10 ⁷ , °С ⁻¹		
при термообработке		
до 300 °С	29	16
до 800 °С	17	8

Хорошие результаты для регулирования КТР дает применение TiO₂ различной концентрации. При росте температуры термообработки КТР уменьшается. Клеевые композиции с кварцевым наполнителем отличаются стабильностью значений диэлектрической проницаемости в интервале температур 20—600 °С.

Для увеличения КТР в качестве наполнителя используют порошок кварцевого стекла, для увеличения тангенса диэлектрических потерь — TiO₂ и корунд. Коэффициент литейного термического расширения клея на основе АФС регулируют также,

вводя в АФС диоксид циркония в сочетании с порошками никеля, титана, хрома, меди, железа (отношение связующее/наполнитель равно 1/2). Прочность клевого соединения для таких систем колеблется от 25 до 33 МПа [108, с. 18]. Лучшие результаты дают АФС плотностью 1,70—1,72 г/см³ с условной вязкостью — 60—90 с и оптической плотностью не более 0,1; рН связок различных вариантов приготовления должен находиться в пределах 2,0—2,4. Вязкость клея зависит от температуры помещения, в котором производят склеивание. АФС плотностью более 1,75 г/см³ густы, и клеи на их основе трудно использовать.

На основе АФС разработаны жаропрочные клеи для склеивания кварца, стали, стекла. Алюмофосфатную связку [Al(OH)₃ — 21 %, H₃PO₄ плотностью 1,72 г/см³ — 60 %, вода — 19 %] смешивали с корундом SiO₂, измельченным кварцевым стеклом или TiO₂ (таким образом регулировали КТР в пределах значений 10—10⁻⁵). Такие системы можно использовать для покрытий по металлу (пудверизацией).

Хорошие клеевые композиции получают [142], сочетая АФС с ZrO₂ и порошком титана ($\sigma_{сж}$ после 600 °С — 250 МПа) или хрома. Порошки металлов в этом случае не являются инертным наполнителем и образуют аморфные кислые фосфаты. В высокотемпературные клеи и массы на основе АФС вводят иногда и графит. Это позволяет регулировать теплопроводность шва или композиционного материала. Так, известно использование смеси наполнителей Al₂O₃ и графита. Клеи на основе АФС + корунд (размер зерна < 20 мкм, корунд/АФС = 1:2; $\rho = 1,85$ г/см³ и влажность $\omega = 27$ %) применяют для склеивания графита с графитом и графита с корундовым огнеупором. После обжига клеенной конструкции прочность при сдвиге составляла около 2,7 МПа. При склеивании стали с корундом клеем на основе АФС + корунд прочность на сдвиг растет в интервале 500—1300 °С, достигает максимума при 1100 °С (6—14 МПа), причем более высокая прочность наблюдается при использовании АФС с 50 %-ной условной степенью нейтрализации N [$N = 0$ % — соответствует H₃PO₄, $N = 100$ % — получению Al(PO₄)]. Специфический термостойкий клей получают, сочетая АФС с оксидом алюминия, высокоглиноземистым цементом, оксидом хрома (III). Такой клей отвердевает при 120 °С и работает до 2000 °С. Использование фосфатных связок в качестве клеев рассмотрено в работе [143].

АФС с наполнителем в виде коллоидного SiO₂ (50 %-я суспензия) используют для крепления тензодатчиков. Клей имеет малую усадку и низкий КТР, но требует для отверждения нагрев до 300—400 °С. Для улучшения свойств клея добавляют хромовую кислоту или вещества, образующие активные формы глинозема. Если кроме хромовой кислоты вводят также соединения элементов II группы и редкоземельных элементов, это обеспечивает снижение температуры термообработки и лучшую теплостойкость.

ТАБЛИЦА 24. Адгезионные свойства композиций на основе АХФС

Связка	Характеристика связки		Прочность при сжатии (в МПа) после обработки при 600 °С			
	плотность, г/см ³	Al ₂ O ₃ /Zr ₂ O ₃ /P ₂ O ₅	ZrO ₂ + +Al, Ti	ZrO ₂ + +Fe	ZrO ₂ + +Ni	ZrO ₂ + +Cr
АХФС-1	1,580	1/0,5/3	17,5	22,8	23,2	38,9
АХФС-3	1,842	1/0,5/2,25	21,3	13,45	14,5	16,5
АХФС-4	1,641	1/1/2,25	16,2	16,6	16,8	14,4

Высокотемпературный клей получают, вводя в АХФС диоксид циркония (огнеупорность 1500—2000 °С), но такие клеи имеют при 600 °С значительную усадку. Если в АХФС вводить также порошки металлов (железо, никель, хром), то при отношении связка/наполнитель 1:1 (объемная доля металла — 40 % от ZrO₂) удается получить высококачественную клеевую композицию (высокотемпературную), прогрев ее до 250 °С. Адгезионные характеристики таких композиций приведены в табл. 24 [108, с. 18].

Целесообразно для каждого наполнителя (однокомпонентного или многокомпонентного) подбирать состав связки. При использовании композиции связка — ZrO₂ уже после 100 °С достигается хорошая прочность, а композиции циркона (ZrO₂ · nSiO₂) с АФС (или МФС) имеют более низкую температуру отверждения, чем фосфатные цементы (кислота + циркон).

Свойства материалов на основе других фосфатных связок приведены в табл. 25, 26.

Жидкое стекло обладает ценными клеящими свойствами, что позволяет использовать для склеивания различных материалов — стекла, фарфоровых и фаянсовых изделий, а также стекла с металлом, бумаги с деревом, металлом, камнем. Возможно также склеивание асбеста. Таким путем можно готовить асбестовые огнестойкие картон и бумагу (должно быть высокомодульное жидкое стекло). Клеящую способность жидкого стекла используют в производстве бумажных труб и тары, а также для склеивания войлока, причем воспламеняемость войлока, смоченного жидким

ТАБЛИЦА 25. Влияние типа связки на свойства материала

Связка	Прочность при сжатии (в МПа) после обработки при		
	100 °С	800 °С	1600 °С
Алюмофосфатная Al(H ₂ PO ₄) ₃	50—60	60—80	100—110
Кальцийфосфатная Ca(H ₂ PO ₄) ₂	35	21	106
Магнийалюмофосфатная (Mg, Al)PO ₄ (OH) ₂	38	72	166
Магнийфосфатная Mg(H ₂ PO ₄) ₂	51	45	57

ТАБЛИЦА 26. Влияние наполнителя на свойства материала

Связка	Наполнитель	Температура обработки, °С	Прочность при сжатии, МПа	Пористость, %	Температура деформации при нагреве, °С
АФС	Кварцит, кварц (85 %)	500	23,8	18,0	1640
	Карбид кремния (94 %)	110	40	18,9	1460
		660	29	—	—
МФС	Электроплавленный магнетит (80 %)	110	60	22	—

стеклом, существенно снижается. На основе жидкого стекла, вводя различные органические и неорганические добавки, готовят всевозможные клеи, обладающие рядом ценных свойств.

В ЛТИ имени Ленсовета разработана алюмосиликатная связка (АСС) (а. с. СССР 945130, 827514). При этом особый интерес представляет возможность применения этой связки для склеивания графита. Так, при использовании в качестве клея композиции АСС + порошок аморфного бора прочность на отрыв достигает 10 МПа, а при использовании АСС + порошок корунда — 5 МПа. Свойства АСС можно модифицировать, вводя электролиты (табл. 27).

ТАБЛИЦА 27. Свойства материалов на основе АСС, модифицированной электролитами

Наполнитель — кварцевый песок.

Добавка	Массовая доля добавки, %	Прочность, МПа		Ударная вязкость, кДж/м ²
		при сжатии $\sigma_{сж}$	при изгибе $\sigma_{изг}$	
FeCl ₃	20	68,0	—	—
CuCl ₂	20	1100	—	—
CaCl ₂	20	520	—	—
MnCl ₂	40	750	—	—
MgCl ₂	40	810	—	—
Mg(NO ₃) ₂	40	780	—	—
Al(NO ₃) ₃	20	780	—	—
Ca(NO ₃) ₂	20	880	—	—
ZnSO ₄	20	550	—	—
MnSO ₄	40	455	—	—
MgSO ₄	40	750	—	—
Fe ₂ (SO ₄) ₃	20	715	—	—
Сера (элементарная)	10	580	—	—
Грален *	1	500	590	1,82
Грален + CuCl ₂	1	650	400	1,76
	20			
Грален + Ca(NO ₃) ₂	1	400	230	1,88
	20			

* Углеродистое волокно.

ТАБЛИЦА 28. Прочность при отрыве (в МПа) материалов, склеенных АСС

Порошковый компонент	Сталь — сталь		Титан — титан		Стекло — титан	
	120 °С	500 °С	120 °С	500 °С	120 °С	500 °С
CuO	70	—	90	88	95	76
Cr ₂ O ₃	—	—	46	150	96	80
ZrO ₂	50	75	—	—	—	—
Кварцевое стекло	—	—	—	—	—	—
FeO	—	—	60	65	—	—
PbO ₂	55	30	50	26	—	—
SnO ₂	—	—	48	30	12	13
Корунд + алунд («Аскор»)	150	0	150	80	20	—
CuO + Cr ₂ O ₃	—	30	90	160	50	80
CuO + Cr ₂ O ₃ + корунд	—	—	90	140	85	85
CuO + Fe ₂ O ₃	67	75	57	42	55	85
MgO · GeO ₂	—	—	70	80	43	32
MgO · 2TiO ₂	112	—	54	110	46	—
2MgO · TiO ₂	80	25	58	49	—	—
MgO · TiO ₂	—	—	63	37	—	—
MgO · Cr ₂ O ₃	—	—	53	73	27	15

Порошковый компонент	Стекло — стекло		Керамика		Кварц	
	120 °С	500 °С	120 °С	500 °С	120 °С	500 °С
CuO	30	35	40	40	—	—
Cr ₂ O ₃	25	24	80	40	—	—
ZrO ₂	25	25	50	49	—	—
Кварцевое стекло	39	39	—	—	140	170
FeO	—	—	—	—	—	—
PbO ₂	—	—	—	—	—	—
SnO ₂	15	20	60	66	—	—
Корунд + алунд («Аскор»)	20	15	88	89	—	—
CuO + Cr ₂ O ₃	26	26	70	61	—	—
CuO + Cr ₂ O ₃ + корунд	30	24	—	—	—	—
CuO + Fe ₂ O ₃	11	13	60	60	—	—
MgO · GeO ₂	15	27	—	—	—	—
MgO · 2TiO ₂	—	—	60	—	—	—
2MgO · TiO ₂	—	—	40	30	—	—
MgO · TiO ₂	—	—	60	52	—	—
MgO · Cr ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—

Таким образом, применение АСС позволяет склеивать разнородные материалы (табл. 28). Как видно из приведенных данных, все клеи отверждаются при 120 °С в течение 1—2 ч.

КИСЛОУПОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КЛЕЕВ

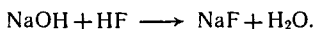
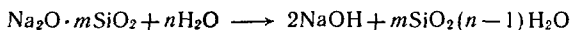
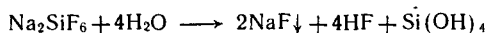
На основе жидкого стекла изготавливают специальную кислотоупорную замазку. Измельченный кварцевый песок и кремнефторид натрия (ускоритель твердения) затворяют (замешивают) на водном растворе силиката натрия. Пластичное тесто на воздухе превращается в прочный камень, обладающий способностью противостоять многим минеральным и органическим

кислотам. Выпускают три разновидности цемента, которые отличаются между собой содержанием вводимого кремнефторида натрия (4; 8 и 14 %), а также природой раствора силиката (в первых двух — силикат натрия, в третьем — силикат калия).

Тонкомолотыми наполнителями в кислотоупорной замазке могут служить любые породы с высокой (до 99,6 %) кислотоустойкостью — кварцит, кварцевый песок, диабаз, гранит и др.

Оптимальное значение модуля растворимого стекла с точки зрения химической стойкости и высокой прочности колеблется от 2,8 до 3,1. Для достижения нужной водостойкости добавку кремнефторида натрия в соответствии со стехиометрическим отношением вводят в зависимости от содержания наполнителя, модуля и концентрации жидкого стекла. Можно вводить также до 5 % силикагеля.

Отвердевание замазки сопровождается образованием геля — ортокремниевой кислоты — выделяющегося в результате постепенного гидролиза силиката натрия, причем процесс протекает довольно медленно. Процесс может интенсифицировать добавка ускорителя — кремнефторида натрия. Реакция протекает по стадиям:



Таким образом, в результате гидролиза кремнефторида натрия снижается pH, и это приводит к выделению геля кремниевой кислоты. Следует отметить, что отвердевание цемента происходит при плюсовой температуре в воздушной среде.

Кислотоупорная замазка необходима в химической промышленности для склеивания отдельных химически стойких изделий при работе в агрессивных средах, при защите корпусов химической аппаратуры (футеровки), оборудования, для приготовления кислотоупорных бетонов. Специально следует отметить удобство использования такой замазки при защите от коррозии газопроводов при транспортировке агрессивных газов, а также для защиты от кислот любых поверхностей. Замазку нельзя использовать в условиях действия щелочей, фтористо- и кремнефтористоводородных кислот, водяного пара и кипящей воды. Применяют замазку в металлургической и металлообрабатывающей промышленности.

В табл. 29 приведены требования к кислотоупорной замазке.

Кислото- и щелочестойкий материал получают из смеси асбеста, кварцевого песка и растворимого стекла, подвергая изделие после формования температурной обработке при 420—600 °С [144]. При термохимической активации твердения масс на основе растворимого стекла [145] в результате гидролиза выделяется NaOH, который взаимодействует с кварцевым наполнителем, корродируя и аморфизируя поверхность частиц кварца.

ТАБЛИЦА 29. Требования к кислотоупорной замазке

Показатель	Тип цемента			Условные испытания
	1	2	3	
Сроки схватывания:				По установленной ГОСТом методике
начало, мин	30	30	40	
конец, ч	6	6	8	
Прочность при растяжении, МПа, не менее	2,0	2,5	3,0	Хранение на воздухе в течение 28 сут Обработка кислотой после хранения на воздухе в течение 28 сут
То же, после кипячения образцов в кислоте	2,0	2,5	3,0	
Адсорбционная способность по керосинопоглощению образцов, %, не более	15	—	17	Хранение на воздухе в течение 7 сут и в керосине — 7 сут
Тонкость помола (остаток при просеивании на ситах), %		0,5 10,0 30,0		
Удельная площадь поверхности, см ² /г		250		№ 02 № 008 № 0056

Аморфизированный слой, взаимодействуя с растворимым стеклом, повышает его кремнеземистый модуль (до 4), что улучшает цементирующие свойства массы. При введении кремнефторидов выделяется гель кремниевой кислоты, увеличение концентрации которого сопровождается понижением рН и поликонденсацией кремниевой кислоты. Все это превращает массу в высокопрочное, водо- и кислотостойкое изделие.

ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ КЛЕИ И КОМПАУНДЫ

Для получения электроизоляционных клеев и компаундов широко используют АФС, МФС, АСС и растворимое стекло.

Клеи, применяющиеся для крепления деталей электровакуумных приборов, часто должны быть диэлектриками. На рис. 10 показано изменение тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ клея на АФС в зависимости от продолжительности термообработки при 300 °С. При 300—400 °С происходит удаление кристаллизационной воды из водных фосфатов, в результате чего затвердевший клей приобретает водостойкость и более высокие диэлектрические свойства. Изменение $\operatorname{tg} \delta$ наблюдается в первые 5—8 ч нагрева, а затем мало изменяется. Стабилизация $\operatorname{tg} \delta \cdot 10^3$ клея и $\operatorname{tg} \delta$ происходит быстрее при высокотемпературном прогреве. Несмотря на тепловую обработку, способность затвердевшего клея к водопоглощению сохраняется, и при хранении в условиях относительной влажности выше 35 % значения $\operatorname{tg} \delta$ клея возрастают.

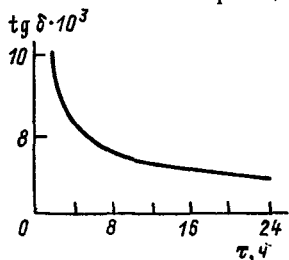


Рис. 10. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ от времени тепловой обработки τ .

Клеи на основе АФС с наполнителем из порошка кварцевого стекла имеют довольно стабильные значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в интервале 20—600 °С: $\epsilon = 2,5 \div 3,5$; $\text{tg}\delta = 0,0025 \div 0,0005$. Вводя в связки TiO_2 , можно увеличить ϵ до 8—9 (без ухудшения радиопрозрачности), а $\text{tg}\delta$ — до $5 \cdot 10^{-3}$ (при 30 % TiO_2).

Клеевые композиции с хорошими электроизоляционными свойствами получают, используя в качестве связки АФС, а в качестве наполнителя (соотношение связка/наполнитель 4/10) — прокаленную (при 1000 °С) смесь алунда, трехзамещенного фосфата алюминия и каолина (1/2/10). Характеристики такой композиции следующие:

Прочность при отрыве, МПа	1,5—3
от керамики	
» ковара	0,3—0,5
» стали	1—2
КТР (20—900 °С), °С ⁻¹	$4 \cdot 10^{-6}$
Удельное электрическое сопротивление, Ом·м	
при 20 °С	$1 \cdot 10^{13}$
» 100 °С	$1 \cdot 10^{19}$
» 200 °С	$3 \cdot 10^9$
» 300 °С	$4 \cdot 10^7$
» 400 °С	$1 \cdot 10^6$
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10^3 Гц после отверждения	
при 280 °С	20—70
» 1000 °С	11—14
Диэлектрическая проницаемость при частоте 105 Гц	
при 280 °С	4,5—4,8
» 1000 °С	2—2,5

АФС используют при получении нагревостойких компаундов-диэлектриков, вводя в качестве наполнителей-диэлектриков корунд, смесь корунда с мусковитом или пылевидным кварцем. Алюмофосфатные электроизоляционные компаунды АФС-4 и Ж-4 содержат смесь корунда с мусковитом. Компаунды — это жидкие или полужидкие массы, затвердевающие при комнатной температуре в течение 6—17 ч. Компаунды АФС-4 и Ж-4 имеют удельное объемное электрическое сопротивление (ρ_v) в пределах $2 \cdot 10^8$ — $8 \cdot 10^8$ Ом·см, электрическую прочность 2,5—4 МВ/м и механическую прочность при сжатии 30 МПа. При нагреве до 600 °С электрическая прочность снижается вдвое, поэтому компаунды пригодны для низковольтной изоляции. Компаунд АФС-5 — алюмофосфатная связка с корундом. При нагреве до 700 °С такие компаунды имеют максимальные значения $\text{tg}\delta$ и ϵ . При $\sigma_{сж}$ от 20 до 30 МПа $\text{tg}\delta$ при 10^3 Гц составляет 0,1—0,6, а электрическая прочность 1,5—4 МВ/м [146]. Жидкие и полужидкие компаунды отверждают при нормальной температуре и затем доводят до рабочей температуры. Некоторые компаунды выдерживают при 600—700 °С 1000—1500 ч работы. Однако вследствие пористости они характеризуются невысокой электрической прочностью и влагостойкостью, но обладают стойкостью к воздействию электрической дуги и находят применение в электро-

и аппаратамашиностроении. Их применяют и для межслойной изоляции листов сердечников.

При изготовлении трансформаторов используют АФС, в которой отношение P_2O_5 к наполнителю равно 6—7 [147]. После обжига при 600—700 °С (1—3 мин) покрытие имеет хорошую прочность и достаточную эластичность (изгиб вокруг цилиндра диаметром 50 мм). В этом же направлении используют МФС в сочетании с наполнителем.

Разработан высокотемпературный электроизоляционный компаунд [105], представляющий собой продукт частичной нейтрализации фосфорной кислоты соединениями, содержащими катионы Mg, K и Al. Компаунд состоит из электроплавленого корунда и полиметаллфосфатного связующего «СФС-4А» и отвердевает при нагреве до 220—240 °С. Если в состав компаунда ввести до 11 % оксида иттрия, то температура отвердевания снижается до 50 °С. При 20 °С компаунд имеет $\rho_v = 10^6 \div 10^8$ Ом·см, а при 700 °С сохраняет довольно высокие значения — 10^8 — 10^9 Ом·см. Электрическая прочность в интервале до 700 °С равна 3—4 МВ/м. Механическая прочность затвердевшего компаунда 30—40 МПа. Компаунд имеет хорошую адгезию к титану, никелю, нержавеющей стали.

Для электроизолирующей обмазки используют смеси электрокорунда, асбеста и МФС. Электрокорунд М-14 и М-5 смешивают с распушенным асбестом, после чего добавляют связку и перемешивают 20—30 мин до получения однородной массы. Масса пригодна к употреблению в течение 2 ч. После нанесения массы изделие подвергают обработке. Покрытие сушат при комнатной температуре в течение суток, а затем при медленном (56 ч) подъеме температуры при 50—220 °С. Прочность на изгиб — 24 МПа, на скалывание — 1,56 МПа, огнеупорность — 1750 °С; ниже приведены значения удельного объемного сопротивления в зависимости от температуры

$t, ^\circ\text{C}$	20	100	500	1000	1500	1700
$\rho_v, \text{Ом}\cdot\text{см}$	$1\cdot 10^{12}$	$6,6\cdot 10^8$	$5,4\cdot 10^7$	$1,6\cdot 10^6$	$1,8\cdot 10^4$	$1,1\cdot 10^2$

Алюмофосфатные клеи используют для создания изоляционных слоев на нихромовых спиралях нагревателя (толщина 3—5 мм), маркировочных составов (пигменты TiO_2 , Al_2O_3 , кадмий красный, желтый) по керамике и стеклу, работающих при 350—800 °С, для приклеивания деталей внутри вакуумных приборов.

В работе [148] предложен метод получения прокладочных жаростойких слюдопластов на АХФС. Для этой цели возможно использование и АФС.

Хорошие электроизоляционные свойства имеют клеевые композиции на основе АСС с наполнителями (CuO , Cr_2O_3 , SiO_2 , корунд, бор аморфный, титанат и силикаты магния) полученные в ЛТИ имени Ленсовета. Электрическая прочность для ряда отвержденных клеев достигает 10 МВ/м. Некоторые клеи оказались устойчивыми в органических средах.

Для покрытий трансформаторной стали в качестве электроизоляционного вещества применяют жидкое стекло. Электроизоляционная способность жидкого стекла сильно увеличивается с повышением кремнеземистого модуля и концентрации раствора. Ее можно увеличить добавлением буры, сахара, иода.

ПОКРЫТИЯ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ И КРАСКИ

Неорганические клеи как основу покрытий широко используют в технике. Ранее на такой основе изготовляли преимущественно высокотемпературные покрытия [144]. В настоящее время неорганические клеи применяют при получении антикоррозионных и декоративных покрытий в виде красок.

Покрытия по металлам получают, приготовив нужную композицию связка—наполнитель. Наполнителем регулируют усадку КТР или специфические, термофизические свойства. Вводя АФС в диборид титана, придали покрытию свойство не смачиваться расплавленным металлом — цинком, алюминием. Методы нанесения покрытия — полив, окунание, пульверизация.

Для высокотемпературных покрытий по металлу используют составы связка—наполнитель (корунд М-5 с размером частиц 5—8 мкм) с отношением 1:1,5 (влажность смеси 50—60 %, консистенция сметаны). Покрытие толщиной 0,15—0,3 мм наносят на металл (если необходимо, то в несколько слоев), прогревают в течение 6—8 ч при 265 °С. Такая температура обеспечивает водостойкость. Обработка при более высоких температурах уменьшает прочность сцепления с металлом, которая может достигать 10 МПа. Наполнителями могут служить также ZrO₂ и MgO.

На основе АФС, огнеупорных наполнителей и активирующих процесс химических добавок разработаны клеи и покрытия, пригодные для склеивания и защиты конструкционных материалов, работающих в условиях высоких температур и агрессивных сред. Адгезия к стали (прочность при отрыве), в МПа — 7—10, к алюминию — 6—8, текстолиту — 5—7. Вводя в композицию, наряду с инертным наполнителем, активный порошковый ком-

ТАБЛИЦА 30. Адгезия к металлам покрытия

Наполнитель	Добавка	Температура отверждения, °С	Огнеупорность, °С	Адгезия к металлу, МПа				Прочность при отрыве (в МПа) после прогрева образца			
				сталь		алюминий		50 °С	100 °С	200 °С	300 °С
				отрыв	скалы-ванне	отрыв	скалы-ванне				
ZrO ₂	Cr ₂ O ₃	150	1750	3,0	4,0	4,0	5,0	3,2	3,8	3,3	3,0
	MgCr ₂ O ₄	150	1750	4,0	4,5	4,0	5,0	4,0	4,5	4,5	4,7
MgO·Cr ₂ O ₃	—	100	1500	4,5	5,0	4,0	5,0	4,5	4,7	4,7	4,2
	CaZrO ₃	50	1500	6,5	—	6,5	—	—	—	—	—

понтент, удалось получить композиции, отвердевающие при 50—150 °С (табл. 30).

Огнеупорные покрытия по металлам получают из АФС и наполнителей — SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 с размером зерен 1 мкм. АФС готовят из $\text{Al}(\text{OH})_3$ и 60 %-ной H_3PO_4 [$\rho = 1,48 \text{ г/см}^3$] с отношением $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 1,5 до 3. Получено 4 типа связок (табл. 31).

ТАБЛИЦА 31. Связки для огнеупорных покрытий

Тип связки	Массовые доли исходных компонентов связки, %		Отношение $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$		Нейтрализация до соединения	Массовые доли компонентов связки, %		
	$\text{Al}(\text{OH})_3$	H_3PO_4	массовое	мольное		фосфор	H ₃ PO ₄ (своб.)	
							H ₂ O	
I	34,7	65,3	2,07/1	1,5/1	$\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$	40,3	16,1	43,5
II	28,5	71,5	2,80/1	2,0/1	$\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$			
III	26,2	73,8	3,12/1	2,25/1	$\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$	32,2	26,05	41,5
IV	21,0	79,0	4,11/1	3,0/1	$\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$	29,3	29,3	41,4
						23,6	37,2	39,8

При получении связки реакционную смесь нагревают в сосуде на водяной бане 10—25 мин с последующим резким охлаждением в воде. Для снижения температуры отверждения в композицию связка — наполнитель вводят до 5 % Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , BaO , MgO , ZnO , CdO , NiO , MnO , CuO , Cu_2O , PbO , PbO_2 , CeO_2 . Однако температуру обработки удалось снизить только до 150 °С, вводя 3 % NiO или Cr_2O_3 . Некоторые добавки улучшали адгезию (табл. 32). Наилучшая адгезия к металлу получена при введении в композицию 3 % Cr_2O_3 . Огнеупорность покрытий с 1—5 % NiO или Cr_2O_3 была выше 1850 °С. Сцепление с металлом (1,5—3,0 МПа) тем выше, чем выше класс обработки стали. Для улучшения сцепления следует сразу же после нанесения покрытия прогреть металл при 500 °С, что предохраняет его от коррозии кислотой. Лучший наполнитель для покрытий по стали и алюминию — ZrO_2 , для стали также пригоден корунд, для алюминия — плавленый кварц.

ТАБЛИЦА 32. Влияние добавок на адгезию к стали

Массовая доля добавки, %	Прочность при отрыве, МПа	
	без добавки	с добавкой
1 % NiO	8—13	17—40
3 % NiO	11—21	22—60
5 % NiO	9—11	15—27
1 % Cr_2O_3	9—22	20—54
3 % Cr_2O_3	20—43	45—100
5 % Cr_2O_3	17—40	24—60

В качестве высокотемпературных клеев используют фосфатные вяжущие. В случае покрытий по металлу наполнителями служат порошки металлов (для регулирования КТР) — меди, бронзы, никеля, хрома, нержавеющей стали 1Х12Н2 или Х23Н18 (до 40—50 %). Лучшие результаты получены при введении стали. Такие фосфатно-металлические клеи применяют при креплении, например, слюдокерамики к титану. Ниже

приведены свойства клеев МАТ-01 и МАТ-1 после отверждения:

	МАТ-01	МАТ-1
Температура обжига для придания водостойкости, °С	500	400
Прочность при сдвиге клеевого шва (после обжига), МПа	136,0	6,25
Усадка после обжига при 1200 °С, %	0,35	0
КТР, $\lambda \cdot 10^6$, °С ⁻¹	7,5	4,0
Термостойкость *	12	51

* Число теплосмен до разрушения при охлаждении от 1200 °С до нормальной температуры.

Жаропрочным клеям с металлическими порошками иа АФС для склеивания бронзы, сталей, титана, молибдена, керамики, ситаллов и для покрытий по металлам посвящена работа Амирова и др. [108, с. 18].

Огнеупорное покрытие по металлу получают, смешивая порошок нихромовой шпинели с АФС.

Адгезия минеральных клеев частично имеет электрическую природу. Это подтверждено экспериментально. Так, при определении адгезии измеряли электризацию поверхности с помощью струнного электромера. В случае отрыва наблюдали значительную разноименную электризацию поверхностей, причем отрываемый металл, являясь донором электронов, нес на своей поверхности положительный заряд. С увеличением усилия отрыва поверхностная электризация возрастала. Однако, есть мнение, что из-за высокой проводимости металлов двойной слой на контакте металлов не проявляется. Поэтому для прочного сцепления лучше применять клеи, являющиеся диэлектриками и обладающие высокими удельными электрическими сопротивлениями.

Предложены экологически «чистые» защитные покрытия на основе растворимого стекла — цинксиликатные композиции, обеспечивающие защиту стали от общей коррозии и коррозионно-механических разрушений в условиях воздействия нефтепродуктов и тропических условий. Защитная работа этих покрытий основана на сочетании электрохимической защиты, ингибирования и гидроизоляции [149]. Цинксиликатные покрытия поляризуют подложку до потенциала незаряженной поверхности и повышают коррозионно-механическую прочность стали вследствие частичного предотвращения электрокапиллярного снижения прочности.

При нанесении покрытия из цинксиликатной композиции (смесь цинкового порошка с растворимым стеклом) протекает реакция взаимодействия компонентов покрытия с CO_2 воздуха с образованием аморфной SiO_2 и силикатов цинка. Более интенсивно с CO_2 воздуха взаимодействуют литиевые стекла вследствие меньшей растворимости образующихся при этом соединений. По данным Орлова [150] хорошими вяжущими свойствами при получении покрытий обладают литиевые растворимые стекла с модулем $M=2$ и более, натриевые — с $M=4$ и более и калиевые — с $M=6,3$ и более. Хорошие покрытия (с учетом

изменения электродного потенциала во времени, вязкости, адгезии, скорости перехода в водоиерастворимое соединение) получают на натриевых жидких стеклах с $M=4 \div 4,5$ и плотностью $1,18-1,19 \text{ г/см}^3$

Нанесенное на металл покрытие из цинксиликатной композиции обрабатывают раствором отвердителя на основе однозамещенного фосфата кальция.

Защитные свойства покрытия на основе цинксиликатных композиций обусловлены участием стального и цинкового электродов, электролит между которыми находится в порах пленки затвердевшего жидкого стекла ($\text{SiO}_2 + \text{силикаты цинка и кальция}$). Цинксиликатное покрытие рассматривают как анодное покрытие, причем частицы цинка замкнуты на подложку через электрическую цепь, в которой участвуют кристаллы карбонатов и силикатов и жидкого электролита, причем потенциал системы равен потенциалу цинка, а электрическая проводимость покрытия равна 10^{-2} см . Введение в рецептуру покрытия катодных замедлителей увеличивает защитный эффект.

В работе [151] композиция на основе АФС использована для защиты металла от агрессивных сред. Остаточная кислотность связки приводит к фосфатированию металла. Образующаяся пленка выполняет защитные функции. Связка с активным наполнителем обеспечивает механическую защиту и сохранность фосфатированного слоя на металле в процессе работы (детали насосов и т. д.).

Антикоррозионное защитное покрытие получают на основе цинкхромфосфатной связки. В смесь вводят латекс, термообработанный серпентинит, хромат бария или стронция, осажденные на дисперсный SiO_2 . Образуется покрытие, нерастворимое в воде, отверждаемое при нормальной температуре [125].

Кроме цинкнаполненных антикоррозионных покрытий для металла предложены покрытия на основе калиевых жидких стекол, железного сурика (пигмент) и талька (наполнитель). В качестве отвердителя применяют шлаки, гипс, бентонит. Водостойкость покрытия обеспечивается поликонденсационными процессами, которые стимулируются кислотными гидрофильными отвердителями, способствующими поликонденсации силикат-ионов, а также образованием малорастворимых силикатов кальция вследствие введения в систему ионов Ca^{2+} . Отвердители на 10—20 % повышают водостойкость покрытий и в 2—5 раз снижают смываемость, улучшают адгезию к металлу. Лучшие покрытия получают на основе силикатов натрия. При использовании электротермофосфатного шлака (стекловолластонитового состава) получены силикатные краски с живучестью до 48 ч и водостойкостью 90 %.

Защитные свойства силикатных покрытий находятся на уровне типовых грунтовок на органической основе и могут быть использованы в качестве межоперационных антикоррозионных грунтовок для защиты металлопроката. Испытание показало пригод-

ность этих грунтовок для консервации металлопроката и при изготовлении стальных конструкций, причем покрытия позволяют вести сварку без зачистки грунтовки в местах сварки.

Калийалюмосиликатная связка в сочетании с молотой слюдой, аэросилом и отвердителем в виде феррохромового шлака пригодна для получения атмосфероустойчивых декоративных покрытий по силикатному кирпичу или асбошиферу. Такие покрытия обеспечивают морозостойкость более 25 циклов и атмосферостойкость более 50 циклов.

Эффективность антикоррозионных покрытий в химической промышленности и для защиты металлических строительных конструкций показана в работе [152]. Для покрытий по металлическим конструкциям используют шликер на основе водных растворов гидрофосфатов и порошкового наполнителя — оксидов и гидроксидов с основными и амфотерными свойствами или порошков металлов с частицами не крупнее 10 мкм. При сушке покрытия при 80—100 °С взаимодействие кислых солей с наполнителем приводит к образованию средних фосфатов, нерастворимых в воде, т. е. к отвердеванию покрытия. Фосфорная же кислота и кислые фосфаты, взаимодействуя с металлом, обеспечивают адгезию к металлу и его фосфатирование. Интенсивность взаимодействия с металлом регулируется соотношением наполнитель/связующие, концентрацией связующего и режимом сушки. Фосфатные покрытия обеспечивают защиту и при сочетании высокой влажности и повышенной температуры (150—160 °С) (подземные теплопроводы). Хорошо себя зарекомендовал антикоррозионный фосфатный грезит при защите стали Ст.3 от атмосферной коррозии.

Разработаны [125] противокоррозионные пасты фанкор-1, фанкор-2, фанкор-3 на основе фосфатных связующих ФС-1 (кальцийалюмохромфосфатная связка). Защита обеспечивается в результате фосфатирования, взаимодействия наполнителя со связующим, а также введения в состав водно-дисперсионных полимеров.

Негорючие атмосферные покрытия получают на основе растворимых стекол введением разогретой смеси фосфата и полифосфата алюминия и алюмосиликатов. В связку добавляют также фториды или оксиды и гидроксиды вольфрама, раствор силиката тетраэтаноламмония. Покрытие можно наносить на сталь, алюминий, листовое стекло и подвергать сушке и термообработке при 230 °С.

Для повышения огнестойкости металлических строительных конструкций используют фосфатные покрытия теплоизоляционного типа. Для этого необходимо обеспечить перепад температур 700 °С (1200—500 °С) для защиты стали и 850 °С — для защиты алюминия (1200—350 °С). Фосфатные покрытия формируют на основе фосфатных цементов, а жидкостью затворяются служат цинкфосфатные связки. В качестве антипиренов используют нефелин или вспученный фосфат мочевины [152].

Разработаны огнезащитные покрытия по металлу. Покрытие ОПФ-ММ состоит из асбестового волокна, связующего и отвердителя — нефелинового антипирена. Наносится распылением. Характеризуется хорошими огнезащитными и теплофизическими свойствами. При толщине защитного слоя 10—50 мм огнестойкость достигает 0,5—3 ч. В покрытии ОПФ-МВ асбест заменен гранулированным минеральным волокном (минеральная вата) [152].

При огнезащите древесины покрытие должно препятствовать поступлению кислорода.

В последние годы создан ряд огнезащитных фосфатных покрытий по древесине. Покрытия содержат комплексный антипирен на фосфатной основе, который при нагревании разлагается с выделением газов, что затрудняет доступ кислорода и, вспучиваясь, создает пористую нагревостойкую структуру. В покрытии ОПФ-9 связующим является водный раствор полиметафосфата натрия.

Для огневой защиты древесины применяют композиции на основе растворимых стекол. Такая композиция включает калиевое жидкое стекло, молотую слюду, каолин, аэросил и феррохромовый шлак. В композицию вводят также хлорид магния и фенолоформальдегидную смолу, считая, что образующиеся силикаты магния повысят огнестойкость. Эти добавки увеличивают также прочность покрытия. Покрытие атмосферостойко, обладает высоким огнезащитным свойством и хорошей адгезией к древесине [153]. Такие покрытия можно применять при отделке интерьеров зданий и элементов сцены и декораций. Древесина, защищенная подобными покрытиями, относится к трудногорючим материалам (а. с. СССР 755768).

Водо-, химически- и атмосферостойкое покрытие с огнезащитными свойствами предложено получать из массы, состоящей из продукта взаимодействия растворимого силиката (модифицированного $AlFe_3$, NaF , кремнефторидами) и отвердителя — продукт взаимодействия $P_2O_5-Fe_2O_3$ (или PbO , MgO , ZnO) (яп. пат. 56—1376).

В качестве огнезащитного покрытия используют краску СК-Л — смесь жидкого стекла, литопона и вермикулита, — которая предназначена для окраски деревянных элементов внутри сухих помещений. Краска белого цвета и имеет состав, % (по массе): жидкое стекло ($M=3$; $\rho=1,2 \text{ г/см}^3$) — 54, литопон — 39, вермикулит — 7. Расход краски на 1 м^2 — 500 г [154].

Жидкое стекло применяют для изготовления силикатных красок. В качестве красителей используют различные органические красители, а также минеральные пигменты в чистом виде и в виде смесей. Например, белая силикатная краска может быть изготовлена смешением в определенной пропорции мела, магнезита и жидкого стекла. При изготовлении силикатных красок используют высокомолекулярное жидкое стекло. Силикатные краски относятся к быстротвердеющим, скорость их отвердевания

зависит от влажности, температуры. Их применяют для работы в условиях, которых не касается действие атмосферных осадков. Силикатные краски используют для окрашивания природных и искусственных камней, покрытия полов, изделий из древесины, в стенной живописи. На глазурованные керамические изделия может также наноситься жидкое стекло. Тогда получают так называемые холодные глазури и эмали. Такие эмали применяют также для покрытия металлических изделий. Можно готовить температуростойкие силикатные краски — на алюминиевом порошке и высокомодульном жидком стекле.

Поскольку жидкое стекло на поверхности, например, металла может образовывать пленку щелочного силиката и геля, кремниевой кислоты, его с успехом используют как антикоррозионное средство. Таким образом можно защитить алюминий от действия агрессивных сред. Если погрузить алюминий в раствор жидкого стекла, то на его поверхности, благодаря взаимодействию с металлом, будет оседать устойчивый кремнегель в виде защитной пленки. Силикатная обработка повышает устойчивость и алюминиевых сплавов, а также металлического цинка. Такое же противокоррозионное действие оказывает силикатизация на металлический свинец, железо, что используют, например, для предотвращения отложения железистых соединений на внутренней поверхности водопроводных труб или для защиты котлов от образования накипи. Известно также использование жидкого стекла как антикоррозионной защиты в конденсационных установках холодильных машин и в электролитических ваннах, где оно снижает разъедание железного электрода. Таким образом, коллоидные кремнеземистые пленки, образующиеся на поверхности, обуславливают применение жидкого стекла как весьма эффективного антикоррозионного средства во многих отраслях промышленности.

В силикатных красках используют солестойкие пигменты — цинковые белила, алюминиевую пудру (серый цвет), сажу, охры, мумию, ультрамарин, умбры, оксид хрома (III). В качестве наполнителей — мел, песок, маршаллит, тальк. Краски готовят на растворах калиевого силикатного стекла плотностью 1,4—1,41 г/см³ (кремнеземистый модуль 2,5—2,6), разводя их водой до $\rho = 1,14\text{—}1,18$. Пигмент смешивают со стеклом в шаровой мельнице. Соотношение пигмент—наполнитель—жидкое стекло при изготовлении фасадной краски — 1—1,5 кг раствора на 1 кг сухих материалов. Краску пропускают через виброрисото с сеткой 900 отв/см². Отвердевание краски протекает в течение нескольких дней. Такие краски цветостойки и атмосфероустойчивы.

На основе калиевых силикатных связок возможно получение светящихся красок. Для этого используют люминофоры с длительным сроком послесвечения (0,5—5 ч) — ФКП-03К, ФКП-04, ФКП-05 (на основе сульфида цинка). Сульфид цинка, взаимодействуя с растворимым стеклом, образует труднорастворимое соединение. Применяют связку с модулем 2 и люминофор, к кото-

рому добавляют до 10 % мела или цинковых белил, или BaSO_4 с целью повышения атмосфероустойчивости. Улучшает качество краски введение 0,5 % V_2O_5 . Такие краски светятся слабо, поэтому после первого слоя наносят второй, уже на основе высоко-модульного стекла с добавкой кремнегеля, с которым люминофор не вступает во взаимодействие. Сушка способствует сохранению длительной яркости и прочности краски. Слои краски покрывают метакриловыми лаками, что обеспечивает сохранность ее в течение 2—5 лет. Такие краски используют и для изготовления дорожных знаков.

Защитно-декоративная композиция имеет состав, % (по массе): калийалюмосиликатная связка — 60—70 ($\rho = 1,2 \text{ г/см}^3$, отношение алюминатного раствора к раствору силиката калия 30:70), окрашенная слюда — 4—5, неокрашенная слюда — 13—14, аэросил — 1—3, мел — 7—10, отвердитель (феррохромовый шлак) — 4—9. Пигментную часть композиции готовят совместным помолом мела, слюды, аэросила и отвердителя, а затем смешивают ее с алюмосиликатной связкой. Полученную краску перетирают, а затем фильтруют через сито. Наносят краску кистью или распылением. Адгезия краски к силикатному кирпичу достигает 2,5 МПа [153].

Декоративные водостойкие покрытия получают на основе растворимого стекла и отвердителей — ZnO и фосфата Al . Предложено покрытие по строительным материалам — композиция из растворов натриевого и калиевого стекла и 5—10 % порошка ZnO , наполнителя (кадмия) и пигмента. Покрытие подвергают сушке при 80 °С и двухстадийной тепловой обработке при 130 и 250 °С. Покрытие атмосферо- и водостойко.

Хорошей адгезией к шиферу, стеклу, алюминию обладает покрытие на основе щелочного силиката, содержащее фосфат циркония, пигмент, наполнитель и отвердитель (яп. пат. 5529953).

Фосфатные краски на основе алюмохромфосфатной связки и алюмоборфосфатного связующего пригодны для нанесения на керамику, асбоцементные плиты, лицевой кирпич.

Для отделки силикатных изделий предложено покрытие на основе жидкого стекла, включающее активированный алуни-товый кварцит, тонкомолотый кварц, известняковую муку. Покрытие подвергают термообработке при 160—200 °С (а. с. НРБ 23311).

Для получения водо-, щелоче- и морозостойких отделочных покрытий рекомендовано смешивать силикат натрия с наполнителем (кварцевым стеклом) и затворять смесь цементным тестом (яп. заявка 56—17973).

Смесь раствора силиката натрия и золя коллоидного кремнезема в соотношении $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 10/1$ используют при изготовлении водонепроницаемых водостойких покрытий. Так, если силикатный раствор смешать с золом кремнезема, содержащим частицы размером 7 нм, и частицы 100 нм, то осаждаемая на подложку и обработанная при 150 °С пленка превращается

в прозрачное и водостойкое покрытие. Для этих целей можно использовать также смесь силикатного раствора и раствора кремниевой кислоты с низкой молекулярной массой.

ПРИМЕНЕНИЕ СВЯЗОК В КАЧЕСТВЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КЛЕЕВ

Применение высокотемпературных клеев-связок в промышленности весьма перспективно, и число работ в этом направлении растет. Ряд вопросов, касающихся использования таких неорганических клеев-связок, рассмотрен в работе [122]. Поэтому в этом разделе внимание сосредоточено преимущественно на новых работах и направлениях.

Алюмофосфатную связку используют для получения: огнеупорных масс (бетонов, набивных кремнеземистых масс), безобжиговых огнеупорных изделий, пористых и плотных изделий из порошков плавленного кварца. Введение АФС упрощает изготовление изделий, снижая температуру обжига, повышая прочность прессованных заготовок, формуемость плотных и пористых образцов.

АФС используют при изготовлении магнетитовых огнеупорных бетонов (плавленный магнетит). Их термостойкость достигает 15—17 циклов при 1300 °С. Если изготавливают огнеупорный бетон на основе корунда и АФС, то отверждение ведут при 150—200 °С, причем устойчивость достигается после прогрева при 450—500 °С. Для таких бетонов нет огневой усадки, и увеличение линейных размеров при нагреве не превышает 0,2 %. Огнеупорные бетоны получают на основе АФС (15 %) и кварцитов (или кварцевого песка), а также АФС с наполнителем — карбидом кремния. Характеристики огнеупорных бетонов приведены в табл. 33.

ТАБЛИЦА 33. Характеристика огнеупорных бетонов

Связка	Наполнитель	Температура обработки, °С	Пористость, %	Огнеупорность, °С	Температура деформации под нагреванием, °С	Прочность при сжатии, МПа
АФС	Кварцит (кварц 85 %)	500	18,0	—	1640	23,8
	Карбид кремния (94 %)	110	18,9	—	1460	40,0
		660	—	—		29,0
МФС	Электроплавленный магнетит (80 %)	110	22,0	—	—	60,0

На основе АФС получают также динасовые, дунитовые огнеупоры и бетоны, магнетитовые (MgO плавленный) и циркониевые бетоны. Бетоны на основе SiO_2 и АФС отверждаются только при нагреве до 600 °С. Набивную огнеупорную массу получают, смешивая карбид кремния с АФС.

Фосфатные связки применяют для получения легкого гранулированного огнеупорного наполнителя на основе Al_2O_3 . Технология предусматривает грануляцию с использованием связки и последующий обжиг. Получают «фосфозит» (по аналогии

с керамзитом) плотностью 0,3—0,8 г/см³, пористостью 35—55 % и прочностью при сжатии 2—5 МПа. Огнеупорность такого гранулированного наполнителя 1920—1960 °С.

МФС применяют при изготовлении форстеритовых огнеупорных бетонов, что обеспечивает при обжиге (1640 °С) линейную усадку, не превышающую 0,1 %. Ее также используют при получении магнезитовых, хромитовых и циркониевых бетонов, при изготовлении шамотных жаростойких бетонов (в последнем случае изделия после сушки имеют прочностные значения при сжатии 10 МПа, а после обжига — 50 МПа).

Теплоизоляционные материалы получают на основе АФС, тонкомолотого шамотного мергеля и отходов меднорудного производства, керамзита, а также алюминиевой пудры. Огнеупорный поризованный материал готовят на АФС с наполнителем муллитом ($S=600$ м²/г) и огнеупорной глине. Материал имеет плотность 0,65 г/см³ и прочность после обжига 2,8 МПа (а. с. СССР 975667).

Разработаны торкретмассы для механизированного торкретирования сталеразливочных ковшей на основе АХФС, готовившейся ранее на растворимом стекле. На АФС или АХФС приготавливают жаростойкие теплоизоляционные материалы плотностью 0,4—1 г/см³, устойчивые до 1300—1700 °С. Поризация осуществляется благодаря газо- и тепловыделению порошка металла (алюминиевая пудра), вводимого в смесь связки и тонкомолотого высокоглиноземистого наполнителя. Поризация и отверждение протекают в течение 10—30 мин без термообработки. Такие составы используют как для изготовления штучных изделий, так и бетонов [125]. На основе АХФС налажено производство шамотных капсулей, что повышает их качество при обжиге уролитовых изоляторов [125]. Предложено при получении алюмосиликатных огнеупоров шликеры из глины или каолина заменять шликерами на АХФС (80 % АХФС, глина и каолин).

Использование в качестве связки полифосфата натрия позволило разработать корундовый огнеупор, стойкий в расплавах сернистых солей. Такой огнеупор повышает стойкость футеровки в шахтных печах в 10 раз. Водный раствор полифосфата натрия применяют при изготовлении жаростойкого бетона (шамот + зола углей).

Раствор кислого фосфата кальция служит связующим для высокоогнеупорных наполнителей типа периклаза и диоксида циркония. Связка снижает температуру спекания и повышает термостойкость (и в случае ZrO₂, стабилизированного CaO). Связкой может быть и двойной суперфосфат.

Известно использование золя кремнезема в качестве связующего при получении огнеупоров из муллитовых порошков спеканием при 1300 °С. Для силлиманитового порошка связующее представляет собой смесь золя кремнезема и основного хлорида алюминия. Подбирая нужные соотношения компонентов этой смеси, можно получить муллит.

В промышленности используют способность растворимого стекла вступать в реакции при высоких температурах с кремнеземом. Таким путем можно получать огнестойкие и огнеупорные материалы. Смесь жидкого стекла с силицидом железа после термической обработки превращается в огнеупорную массу. Можно получить устойчивую обмазку, выдерживающую нагрев до 1000 °С, смешивая асбест с 67 % жидкого стекла ($M=3,3$). Такая обмазка является антикоррозионной, и слой ее в 1 мм прочно пристает к керамической, бетонной, металлической поверхностям, предохраняя их от действия температур. Между асбестом и щелочными силикатами, как показали исследования, происходит химическое взаимодействие с образованием различных силикатных соединений. Известен прием, позволяющий повышать огнестойкость песчаных форм. Для этой цели растворимое стекло смешивают с металлическим хромом. В огнестойкие силикатные массы кроме хрома можно вводить разные металлы и металлические сплавы — цинк, алюминий, бронзу, латунь, железные опилки и др.

Разработана [155] технология получения жароупорного бетона на основе жидкого стекла. Вяжущее в таком бетоне представлено жидким стеклом с добавкой кремнефторида натрия, тонкомолотым наполнителем служит шамот, кварцевый песок, хромит, мелким и крупным наполнителем — щебень из хромита или из изверженных горных пород. Модуль применяемого жидкого стекла составляет не менее 2,4 ($\rho=1,38-1,42$ г/см³). Предназначен жароупорный бетон для работы при 900 °С и выше. Прочность при сжатии 10—20 МПа. Применяют такой бетон в очень многих областях народного хозяйства. В химической и металлургической промышленности его используют в фундаментах доменных печей, для футеровки туннельных печей, печей для обжига руд цветных металлов и др.

Жидкое стекло в качестве связки применяют для дозировок в металлургических печах. На его основе изготавливают огнеупорный пористый бетон для утепляющих надставок изложниц. Разработан состав легковесного пенобетона на основе мелкозернистого известнякового заполнителя и жидкого стекла.

Огнеупорная обмазка для металла может быть приготовлена из порошковой смеси (циркон — 97 %, кремнефторид натрия — 3 %) и асбеста мягкой текстуры — 10 % (от массы основной смеси); жидкостью затворения служит калиевое стекло с кремнеземистым модулем 3,0—3,3. Некоторые технические показатели такой обмазки:

Огнеупорность, °С	1650—1660
Плотность, г/см ³	1,8
Прочность, МПа	
при изгибе	36,5
» сжатии	154,7
» растяжении	10
» скалывании (сталь)	2,3
» » (дуралюмины)	1,5

Прочность, МПа
 при разрыве (сталь)
 » » (дуралюмины)

2,3
 1,7

Для повышения термостойкости торкретмасс на растворимом стекле (шамот, кварцевый песок, огнеупорная глина) в массу вводят 5—10 % гидравлического вяжущего. Для торкретирования защитных футеровок рекомендуют композицию на основе растворимого стекла, отвердителей и наполнителей (кварцевый песок, TiO_2 , полевой шпат). Для торкретирования используют цемент-пушку, работающую на сжатом воздухе.

Гидроксохроматы и гидроксохлориды в качестве связок не только обеспечивают возможность формирования изделия-сырца (благодаря вяжущим свойствам), но и в результате термической деструкции поставляют в зону реакции сырьевые компоненты в активной форме (Al_2O_3 , MgO , Cr_2O_3 , ZrO_2), что должно способствовать процессу спекания.

При разработке огнеупорных масс на основе магнезиального сырья используют порошки плавящихся магнезита и периклазохромита. В огнеупорную массу вводили 3, 5, 8 % связки. Оптимальной оказалась массовая доля связки 5 %. Образцы пресовали при давлении 80 МПа. Отформованные огнеупорные образцы на гидроксохроматных и гидроксохлоридных связках подвергали температурной обработке. После обжига при температурах до 1000 °С определяли: прочность при сжатии, плотность, относительную потерю массы. После обжига выше 1000 °С дополнительно определяли кажущуюся пористость и термическую стойкость по режиму 1300 °С — вода (табл. 34).

ТАБЛИЦА 34. Технические свойства огнеупоров, изготовленных на гидроксохроматных и гидроксохлоридных связках

Связка	Наполнитель	Плотность, г/см ³	Кажущаяся пористость, %	Термостойкость: 1300 °С— вода	Прочность при сжатии, МПа	
					сырец	после обжига при 1750 °С
Гидроксохромат магнезия	Магнезит	2,96	16,2	7	16,0	77,5
	Магнезито-хромит	2,98	15,8	9	13,6	57,2
Гидроксохромат алюминия	Магнезит	2,94	15,9	6	28,6	87,6
	Магнезито-хромит	3,00	15,7	8	27,4	69,5
Гидроксохромат циркония	Магнезит	2,97	16,0	9	24,5	96,0
	Магнезито-хромит	3,07	16,1	12	22,5	72,0
Гидроксохлорид алюминия	Магнезит	2,86	16,4	5	19,0	60,0
	Магнезито-хромит	2,97	16,1	7	15,9	53,0
Гидроксохлорид циркония	Магнезит	2,88	16,5	6	13,0	67,3
	Магнезито-хромит	3,00	16,3	7	11,7	60,0

Применение гидроксохроматных и гидроксохлоридных связок в огнеупорной технологии позволяет получить прочный и плотный сырец и сохранить прочность в процессе температурной обработки. Готовые изделия отличаются хорошей прочностью и плотностью, термостойкость возрастает с 2—5 теплотен до 8—10, снижается кажущаяся пористость и газопроницаемость.

Связка на гидроксохлориде алюминия использована при изготовлении малоусадочных изделий из глинозема, а также самоуплотняющихся формовочных смесей компрессионным методом.

Технология кварцевой керамики не ставит ограничения на ввод в ее состав соединений алюминия и циркония. Поэтому при получении кварцевой керамики в качестве связок целесообразно применять растворы гидроксохроматов и гидроксохлоридов алюминия и циркония.

Показано, что оптимальная массовая доля связки должна составлять 10 %, а давление прессования 80 МПа. Кварцево-керамические образцы после температурной обработки при 120, 400, 600, 900, 1150, 1200, 1250, 1300, 1350 °С подвергали испытаниям. Полученные результаты сведены в табл. 35.

ТАБЛИЦА 35. Свойства кварцевой керамики на основе связок

Связка	Плотность, г/см ³	Кажущаяся пористость, %	Термостойкость: 1300 °С —вода	Прочность при сжатии, МПа	
				сырец	после обжига при 1250 °С
Гидроксохромат алюминия	1,80	19,7	75	16,7	62,8
Гидроксохромат циркония	1,82	18,5	75	12,0	60,5
Гидроксохлорид алюминия	1,79	20,2	75	14,0	47,7
Гидроксохлорид циркония	1,77	19,9	75	8,3	50,0

Использование гидроксохроматных и гидроксохлоридных связок в производстве кварцевой керамики имеет преимущества по сравнению с использованием органосиликатных связок: повышается прочность, температура начала кристобалитизации, снижается пористость.

Далее образцы подвергали ИК-спектроскопическому исследованию. ИК-спектр кристобалита отличается от аморфного кремнезема наличием спектральной полосы поглощения 622 см⁻¹. На ИК-спектрах образцов, полученных при 1150, 1200, 1250 °С, полоса поглощения 622 см⁻¹ не реализуется, что указывает на отсутствие при данных температурах кристобалитных включений. На спектрах, соответствующих температурам образцов 1300—1350 °С, в диапазоне полосы поглощения 622 см⁻¹ имеются пики, что указывает на частичное расстекловывание кварцевой керамики при этих температурах. Данные ИК-спектроскопии хорошо коррелируются с прочностными характеристиками образцов.

Технические свойства кварцевой керамики, полученной на гидроксохлоридных и гидроксохроматных связках, позволили рекомендовать кварцево-керамические массы на разработанных связках для изготовления стеклоразливочных стаканов.

Пивинским [156] разработаны так называемые керамобетоны, состоящие на 40—80 % из огнеупорного или керамического заполнителя и вяжущего, представляющего собой водную дисперсию тонкомолотого в воде плавленого кварца. Возможно получение связующего и на основе кристаллического SiO_2 или Al_2O_3 . Такие суспензии, получаемые размолом в водной среде в фарфоровых мельницах с уралитовыми шарами, представляют сложные системы растворов—золь—суспензия, хорошо подвергающиеся при отверждении поликонденсационным процессам. Перспективны в качестве клеев-связок смешанные составы Al_2O_3 — SiO_2 (муллитовый), SiO_2 — каолин, MgO — Al_2O_3 (шпинельный состав), MgO — Cr_2O_3 .

ДРУГИЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КЛЕЕВ

На основе фосфатных связок получают неорганические текстолиты из стекловолоконного армирующего наполнителя. Однако кислая среда разрушающе действует на стекловолокно (кварцевое < кремнеземное < борное < алюмосиликатное < фосфатное). Обработка волокон и стеклотканей кремнийорганическими соединениями повышает их стойкость. Для стабилизации в стеклопластик вводят порошок кварца и Al_2O_3 . Такой стеклопластик характеризуется прочностью при сжатии 80 МПа, а после 600 °С — 20 МПа [157]. Армирующим компонентом может служить асбестовая бумага. После формования изделия при давлении 10 МПа и отверждении при 240 °С материал имеет прочность на изгиб 68 МПа (после 650 °С — 16,7 МПа). Применяют неорганические текстолиты как материалы электротехнического назначения, а также в строительной технике.

АФС, наполненные высокомолекулярными волокнами, превращают в композиционные материалы, способные работать до 1650 °С. Если используют волокна из оксида кремния, получают радиопрозрачные материалы [158]. Алюмофосфатным связующим пропитывают изделия из углерода, что уменьшает их окисляемость (антифрикционные материалы), причем скорость окисления снижается на порядок. На основе АХФС готовят пенопластик, смешивая связку с фенольной смолой и вспенивателем—алюминиевой пудрой. Кроме того, вводят наполнитель (зола, глины), что повышает прочность, нагревостойкость, огнестойкость [159]. Фосфатофенопластик используют для тепловой защиты металлических покрытий (до 200 °С). Поропласты также готовят на основе АФС и корунда SiO_2 с органической массой (16—47 %) и вспенивателем. После получения материала при 180—190 °С его нагревают при 1100 °С до удаления органики. Получающийся пористый материал имеет плотность 1,2 г/см³ и прочность

при изгибе 5 МПа. Известна заявка на получение пеноматериала на основе растворимых стекол путем вспенивания раствора щелочных силикатов сжатым воздухом в присутствии ПАВ, причем отверждение происходит в результате взаимодействия с фосфорной кислотой, которую вводят в смесь вермикулитом. В смесь добавляют также $Al(PO_3)_3$. Композиция после вспенивания твердеет при нормальной температуре (заявка ФРГ 2900 191).

На основе алюмофосфатной, алюмохромфосфатной, цинкфосфатной и железфосфатной связок и шлаков медноникелевого производства получают материалы с прочностью при сжатии 200—250 МПа. Такие составы используют также для крепления металлической аппаратуры к высоковольтным изоляторам. Для изготовления фильтрующих материалов применяют смесь керамзитового гравия, тонкомолотого наполнителя и CaO , а в качестве связующего — жидкое стекло. Предполагается улучшить технологию изделий из гипса путем орошения гипса перед формованием раствором силиката натрия. Получаемые материалы позволяют осуществлять механическую обработку сразу после формования и имеют повышенную огне- и водостойкость.

АФС иногда вводят в другие цементы с целью модифицирования их свойств, например в магнезиальные, для придания им водостойкости. Фосфатные связки используют для получения листовых материалов из асбеста.

Алюмофосфатные связки модифицируют органическими и кремнийорганическими соединениями. Эти связки предполагают использовать для получения изделий на основе отходов древесины типа древесностружечных древесноволокнистых плит.

При затворении минералов, способных к ионному обмену, растворами кислых фосфатов алюминия в результате ионного обмена образуются нерастворимые фосфаты — гидраты, и система затвердевает.

На основе гидроксида алюминия, фенольных смол и АХФС созданы фосфато-фенольные пенопласты [108, с. 491].

В работе [145] предложен новый принцип получения материалов на основе жидких стекол — термомеханический, включающий сочетание тепловой обработки (150—200 °С) и формирование изделий под давлением (10—15 МПа). По такой технологии в присутствии кремнефторидов получают высококачественные тепло- и звукоизоляционные, декоративные, химически стойкие, электроизоляционные материалы.

При получении кислотостойких материалов на основе растворимого стекла в смесь жидкого стекла и зол ТЭЦ (шлаков) с целью повышения морозостойкости вводят алкилсиликат щелочного металла. В смесь из растворимого стекла, NaF , MgO , полигалита и SiO_2 для снижения водопоглощения вводят поливинилхлорид (3 %).

Растворимое стекло (силикатная связка) широко используют в качестве связующего при изготовлении покрытий электро-

дов для дуговой сварки. Покрытие состоит из шлакообразующих, газообразующих, раскислителей, легирующих элементов, стабилизаторов горения дуги. Формование и отверждение покрытия обеспечивается растворимым стеклом (20—24 %) [160]. Жидкое стекло для электродных покрытий должно соответствовать требованиям: модуль — 2,8, плотность 1,3 — 1,45 г/см³.

Известно применение силикатных замазок для склеивания стеклянных, фарфоровых изделий, некоторых строительных деталей. Силикатную замазку готовят из цинковых белил и пиролюзита, а также на тонкоизмельченном асбесте. Прочную и быстроотвердеющую замазку получают из гидравлической извести и жидкого стекла, или из мела и жидкого стекла.

Клеящую способность растворимого стекла можно использовать для брикетирования шихты при варке стекла. Жидкое стекло имеет ряд преимуществ перед применяемыми для этой же цели гидроксидами кальция и магния, например однородность, что нельзя сказать о гидроксидах, которые часто содержат карбонатные примеси. Опыты показали целесообразность использования жидкого стекла с модулем 2,6.

Обычное порошкообразное стекло, затворенное щелочным силикатом, быстро превращается в камневидное тело, водостойчивость которого возрастает с ростом модульности жидкого стекла. Растворимое стекло применяют также для стекловарочных печей в качестве уплотнительной обмазки. Затворителем такой обмазки служит высокомодульное стекло ($M \approx 3$, $\rho = 1,4$ г/см³). Порошковая часть состоит из следующих компонентов, % (по массе): молотый асбест — 20; песок — 40; маршаллит — 20; каменноугольный песок — 15; кремнефторид натрия — 5.

Благодаря клеящей способности жидкое стекло находит широкое применение в бумажной промышленности. Так, для создания на бумаге пленки покрытия используют жидкое стекло с модулем 3,4—4,0. Такие пленки должны быстро отвердевать, для чего необходимо, чтобы они были как можно более тонкими. Применение растворимого стекла для проклейки бумаги вытеснило все другие ранее употреблявшиеся органические клеи.

С помощью жидкого стекла осуществляют брикетирование пыли древесного угля. Для этого смешивают мелочь или пыль с жидким стеклом ($M = 2,5—2,6$, $\rho = 1,5$ г/см³) в определенном соотношении. Формуют прессованием под давлением 15—20 МПа. Прочность брикетов на воздухе повышается. Таким путем можно брикетировать и каменноугольную мелочь, пылевидную железную руду, колчеданные огарки, металлургическую мелочь. В последнем случае готовят смесь из порошков (известняка, кокса, металлургической мелочи), которую увлажняют 40 %-ным жидким стеклом с высоким модулем. Далее массу прессуют под большим давлением и высушивают в печи (1—2 мин) при 500 °С. Этого времени достаточно, чтобы на поверхности брикетов образовалась пленка, которая и служит упрочняющей. Высушенные брикеты обладают механической прочностью и водостойкостью.

Теплоизоляционная смесь из асбеста и воды в качестве наполнителя (~ 50 %) содержит гранулы жидкого стекла. Теплозащитную массу наносят на агрегат, в процессе работы агрегата она разогревается, в результате чего объем композиции увеличивается в 3—5 раз (происходит вспучивание из-за обезвоживания жидкого стекла при нагреве до 200 °С) (а. с. СССР 833767). Расширяющуюся тестообразную массу на основе растворимого стекла для заливки или инъецирования готовят смешением раствора щелочного силиката с золой электростанций, кремнефторидом и водой. Перед употреблением в массу вводят газообразователь в виде 30 %-ного раствора пероксида водорода.

Жидкое стекло предложено использовать для производства греющих панелей-элементов ИК-излучателей. Для этого элементы из ферросплавов (в форме четырехконечных звезд) связываются растворимым стеклом с добавкой SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 или Fe_2O_3 .

Растворы нитратов в качестве связки применяют при получении стекловидных силикатных покрытий. В этом случае в растворах нитратов размалывают в мельнице кремнезем, образующиеся суспензии наносят на изделия, которые затем обжигают при относительно низких температурах.

Иногда используют спиртовой (метиловый) раствор нитрата кальция. При прокаливании (1000 °С) образуется полимерный CaO , являющийся связующим. Применяют при изготовлении форм из высокообоженного или плавленого CaO .

Нитратные связки могут быть полезны при грануляции сорбентов на основе ZrO_2 и солей циркония. Поскольку при нагревании происходит переход к диоксиду циркония, который, как многие неорганические полимеры, является хрупким полимером, то данная связка могла бы представить интерес для связывания волокнистых материалов (асбеста и др.).

Связки-кремнезоли успешно использовали при грануляции порошков сорбентов — силикагеля, активного оксида алюминия, пористых стекол, активного кремнезема, цеолитов. Для этого порошок гранулируемого материала смешивали с водой, а затем добавляли связующее и перемешивали, после чего гранулировали. Гранулы выдерживали 14—18 ч при 110—120 °С и подвергали вторичной тепловой обработке при 200—300 °С. Образующиеся гранулы характеризовались прочностью на раздавливание от 15 до 60 МПа.

Кремниевые золи служат связующими при получении изделий из металлических порошков. Иногда для этого золь SiO_2 сочетают с латексом. В качестве клея гидрозоль SiO_2 в сочетании с формиадом алюминия, поливиниловым спиртом, крахмалом, латексом, акриловым полимером используют при получении материалов и изделий из стекловолокна, из асбеста или алюмосиликатных волокон, из волокнистого титаната калия, жаростойких алюмосиликатных волокон.

Полуколлоидные, коллоидные растворы SiO_2 и щелочноземельных металлов являются связующими при упрочнении

окатышей из концентратов руд — «химическая» агломерация. Такие коллоидные растворы в сочетании с нитратными или ацетатными растворами различных солей используют для получения покрытий.

Ацетоновые растворы кремниевых кислот (АРК) используют в качестве связующих при изготовлении из маршаллита (песка) литейных форм по выплавляемым моделям. АРК являются многокомпонентной системой, состоящей из коллоидной кремниевой кислоты, ацетона и водосолевого раствора. Получают их нейтрализацией раствора силиката натрия соляной кислотой [138]. При нейтрализации происходит гидратация кремнекислородных цепей. При введении ацетона гидратная оболочка поликремниевых кислот, видимо, замещается сольватной оболочкой ацетона, а при добавлении NaCl происходит высаливание и выделение кремниевых кислот в ацетоновую фазу. В свежем АРК мицеллы имеют шарообразную форму, при старении АРК происходит уменьшение концентрации поверхностных ОН-групп кремнезема, сопровождающееся полимеризационно-поликонденсационным процессом. Все это вызывает потерю раствором вяжущих свойств.

Наиболее широко в литейной технологии применяют жидкие стекла, хотя в последние годы стали использовать для этих целей фосфатные связки. На наш взгляд, значительный интерес для литейной технологии представляют связки на основе гидроксохлоридов и гидроксонитратов, а также некоторые растворы электролитов. Однако в этом плане работа только начинается.

Одной из важных областей использования жидкого стекла является технология применения формовочных смесей с жидким стеклом, затвердевание которых происходит в результате обдувания отлитой формы или стержня углекислым газом (или вследствие взаимодействия жидкого стекла и отвердителя). Прочность склеивания зерен наполнителя в формовочных смесях обусловлена в основном наличием геля кремниевой кислоты, образующегося в результате продувания углекислым газом и нагревания. Исследования показали, что как структура, так и свойства продуктов различны в том и другом случае. При нагревании жидкостекольной смеси прочность достигается благодаря выделению пленки силиката натрия. При продувании же углекислым газом также происходит образование геля кремниевой кислоты, но в этом случае затвердевание происходит значительно быстрее (табл. 36).

При изготовлении формовочных смесей с жидким стеклом в качестве наполнителя применяют: пески, хромомагнетит, хромистый железняк и другие материалы. Жидкое стекло может быть разного модуля в зависимости от условий «работы» формы. Марка А ($M=2,0 \div 2,3$) обеспечивает наиболее длительное сохранение пластичных свойств смеси. Марку В ($M=2,61 \div 3,00$) применяют в случаях, когда отвердевание формы происходит на воздухе, а также при ускорении процесса отвердевания угле-

ТАБЛИЦА 36. Свойства литейных смесей с жидким стеклом, обработанных различными методами

Метод обработки образцов	Максимальная прочность при сжатии, МПа	Продолжительность процесса, мин	
		для достижения максимальной прочности	для достижения прочности 1,5—1,8 МПа
Продувание CO ₂	1,6—1,8	1	1
Нагрев до 200 °С	> 10	10—15	5—7
Продувание сжатым воздухом	7—8	10—15	5—7
Выдержка на воздухе при комнатной температуре	7—8	3—4 сут	7—9 ч

кислым газом. В других случаях можно применять жидкое стекло марки Б ($M = 2,31 \div 2,60$). Для понижения модуля жидкого стекла, что довольно часто требуется на производстве, добавляю едкий натр. Улучшение свойств смесей достигается введением в их состав 10—30 % раствора NaOH, что обеспечивает длительное сохранение пластичности смеси, а также повышение прочности при сжатии. Смеси с жидким стеклом обладают повышенной прилипаемостью к моделям и ящикам, что зависит от влажности смеси. Добавление глины в смесь способствует уменьшению прилипаемости. Типовые составы быстротвердеющих смесей с жидким стеклом приведены в табл. 37.

Жидкое стекло является также составляющей многих красок и паст для форм и стержней. Так, для форм и стержней стального литья применяют состав [в ч. (масс.)]: цирконовый порошок — 90, жидкое стекло — 10, вода — 30. Паста для крупных стержней и форм стальных отливок состоит из: хромагнетитового порошка — 92, жидкого стекла ($M = 2,5 \div 2,9$; $\rho = 1,48 \div 1,50$ г/см³) — 8, мылонафта — 0,10—0,15 и воды до требуемой вязкости.

В качестве основы огнеупорного покрытия применяют также пылевидный кварц со связующим коллоидным кремнеземом, образующимся при гидролизе технического этилортосиликата. Дорогостоящий этилортосиликат есть смысл заменять другим, более дешевым продуктом — натриевым жидким стеклом. Поскольку катион натрия понижает огнеупорность, используется жидкое стекло, получаемое методом электролиза и освобожденное таким путем от нежелательных катионов. На производстве чаще всего идут по пути частичной замены этилортосиликата жидким стеклом.

В работе [161] свойства формовочных смесей при CO₂-процессе на основе натриевого растворимого стекла улучшали введением сшивающих, осаждающих и высаливающих добавок. Введение таких добавок (этилендиамин, нитрат калия) позволяет снизить расход жидкого стекла и улучшает выбиваемость. Для самоотверждающихся смесей и для смесей, требующих тепловой

ТАБЛИЦА 37. Составы и свойства быстротвердеющих смесей с жидким стеклом

Номер смеси	Массовая доля компонентов в зерновой части смеси, %						Связующий материал и добавка, % к массе зерновой части смеси			Массовая доля глинистой составляющей, %	Характеристика смеси				Влажность, %
	кашевые пески	обработанная глина	формовочная глина	маршалит	хроматит-энт	жидкое стекло*	едакий натр (10—20% раствор)	прочность при сжатии, МПа	высушенный при 200 °С в течение 10 с		продукты CO ₂	газопонижающая мость	образец		
														прочность при сжатии, МПа	
1	95—97	—	3—5	—	—	4,5—6,0	0,5—1,5	2,5—5,0	0,10—0,20	≥ 80	12	≥ 150	3,0—4,5		
2	50—70	30—50	—	—	—	4,5—6,0	0,5—1,5	3,5—5,0	0,12—0,25	≥ 90	12	≥ 80	3,0—5,0		
3	100	—	—	—	—	4,5—6,0	0,5—1,5	До 2	0,04—0,07	≥ 80	10	≥ 200	3,0—4,5		
4	97	—	—	—	4,5—6	4,5—6,5	0,5—1,5	До 2	0,05—0,07	≥ 80	10	≥ 150	3,0—4,5		
5	70—85	—	—	15—30	5—30	5,0—6,0	0,5—1,5	До 2	0,15—0,25	≥ 100	16	≥ 90	3,5—5,0		
6	—	—	—	—	100	6,0—6,5	1,5—2,0	—	0,15	≥ 100	25	≥ 80	4,5—6,0		

* M=2,0÷3,0, ρ=1,47÷1,52 г/см³.

обработки, в растворимое стекло рекомендуется вводить монокальцийфосфат.

АФС используют для получения постоянных огнеупорных форм для литья (самотвердеющие формы). Сроки схватывания смесей $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ контролируют изменением концентрации кислоты или размеров частиц водного оксида. Прочность на сжатие таких форм довольно постоянная в широком интервале температур от 20 до 1350 °С. Формы из песка с этим видом связки обладают высокой прочностью. Основой противопригарочного покрытия для песчано-смольных и жидкостекольных форм и стержней служит АХФС. Хорошие составы получены с хромфосфатным связующим.

Используют связки для получения формовочных и стержневых смесей. АХФС обладают высокой термостойкостью и специфической высокотемпературной деформацией (расширение на 1—2 %, относительное сжатие 8—10 %). Это обеспечивает их высокую податливость при кристаллизации и формировании структуры отливки, хорошую выбиваемость по сравнению с жидкостекольными смесями и чистую, без пригара, поверхность отливок из чугуна и стали, а, кроме того, устраняет трещины и газовые раковины в отливках. АХФС используют в сочетании с фосфорной кислотой (2 ч. АХФС и 1 ч. концентрированной кислоты), $\text{pH} = 0,1$, $\rho = 1,57 \text{ г/см}^3$. В этом случае литейный кварцевый песок смешивают с крокусом (Fe_2O_3 и FeO). Живучесть такой композиции до 30 мин, осыпаемость не более 1 %, термостойкость 1200 °С [162].

Растворы гидроксонитратов алюминия используют при получении литейных форм из электрокорунда. При прокатке на зернах наполнителя образуется пленка активного Al_2O_3 , которая и связывает зерна наполнителя в монолит. Известно применение гидроксохлорида алюминия для склеивания стеклянных пластин.

На основе растворов кислого фосфата кальция или двойного суперфосфата предложены жаростойкие покрытия для чугунных изложниц (разливка, бронзы).

Формовочные смеси плакируют неорганическими связующими — растворимым стеклом или фосфатами, а также растворами кристаллогидратов, растворяющихся (плавящихся) в собственной кристаллизационной воде — твердые связки. Связующее в виде порошка смешивают с песком. После формования, при быстром нагреве до 60—65 °С связующее плавится, что увлажняет смесь, и образует жидкостные связывающие переемычки между песчинками. Дальнейший нагрев до 70—90 °С дегидратирует вяжущее и это приводит к отверждению формовочной смеси [163].

До недавнего времени в промышленности строительных материалов использовали преимущественно растворимое стекло. Лишь в последние годы широкое распространение получили алюмофосфатная и алюмохромфосфатная связки. Так, бетонную смесь готовят, вводя в АФС трепел. Таким же путем получают легкие теплозащитные строительные детали (а. с. СССР 753823). Соче-

тая АХФС с латексом СКС-65, получают теплоизоляционные изделия из минеральных волокон (а. с. СССР 895969). Теплоизоляционный материал на основе стекловолокна предлагают изготавливать, используя как вяжущее раствор полифосфата натрия и ортофосфата калия (а. с. СССР 975693). Ячеистый теплоизоляционный материал получают, вводя в раствор кислого фосфата (орто-, пирофосфата) безводные силикаты щелочных металлов и порошки с высокой удельной поверхностью (глинистые минералы, слюды, перлиты). Возможно введение стекловолокна. Газообразователями служат металлы, например алюминий. Разработан способ получения теплоизоляционных перлитофосфогелевых плит, основой которых является вспученный перлит, одновременно участвующий в процессе отвердевания за счет взаимодействия с фосфорной кислотой. В смесь также вводят раствор жидкого стекла ПАВ типа ГКЖ.

Известно большое число рецептов изготовления искусственного камня смешением жидкого стекла ($\rho = 1,6 \div 1,7 \text{ г/см}^3$) с различными минеральными наполнителями. Инертными наполнителями могут быть карбонатные горные породы, кварцевый песок, а также древесная мука и опилки. Отформованную с жидким стеклом массу помещают в раствор соли — хлорида кальция, кремнефторида магния, сульфата алюминия. Формирующиеся, благодаря взаимодействию, новообразования создают условия для схватывания и затвердевания камня. Часто в качестве закрепителя применяют раствор CaCl_2 ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$). Следует отметить, что таким путем, используя добавки окрашенных в различные цвета горных пород, можно получать камни, напоминающие натуральные. Можно пропитывать растворимым стеклом и солями, например алюминия, пористые породы. Так, пропитка песчаников позволяет получать чрезвычайно прочные камни, к тому же огне- и водостойкие [34].

Искусственные силикатные камни можно получать и по обычной цементной технологии, используя, например, доменный шлак в смеси с пылевидным кварцем, кварцевым песком, древесными опилками и пр. Затворенная жидким стеклом, такая смесь быстро твердеет и приобретает ряд ценных свойств. Если применять в качестве наполнителя кварцевые пески (измельченные и неизмельченные) в смеси с жидким стеклом ($M = 2,5 \div 2,6$), то после формования, просушки и обжига можно получить изделия в виде плиток, блоков, кирпичей.

На основе растворимого стекла, вспученного перлита и органического волокна можно формовать теплоизоляционные панели (плотностью 430 кг/м^3). Такие панели имеют огнестойкость при 1080°C 1—2 ч. Используя растворимое стекло, получают легкий наполнитель. Массу из растворимого стекла, наполнителя (зола и др.) и кремнефторида натрия прогревают при $100\text{—}150^\circ\text{C}$ и затем дробят на гранулы. Вводя в раствор силиката натрия вспученный перлит, стекловолокно, каолин, диатомовую землю, ускоритель твердения, готовят теплоизоляционные защитные

панели. Поризованные теплоизоляционные материалы можно получать на основе растворимого стекла с бокситовым шламом в качестве отвердителя. Смесь содержит золу-унос и газообразователь — алюминиевую пудру. Теплоизоляционные материалы можно изготавливать из смеси растворимого стекла, лигнина, шлака и CaCl_2 . Строительные материалы получают, смешивая размолотый доменный шлак, красный шлак (35—40 % Fe_2O_3) или пиритные огарки с раствором щелочных силикатов. Материал отличается повышенной прочностью и жаростойкостью (а. с. СССР 979294).

Для упрочнения грунтов широко используют растворимое стекло. По этому вопросу существует специальная литература, поэтому мы только кратко осветим принципы применения связок при укреплении грунтов.

Растворимое стекло применяют при силикатировании грунта. Силикатирование грунтов — прием, в результате которого достигается повышение прочности, водонепроницаемости, повышение устойчивости в агрессивных водных и газовых средах. Такой прием применяют при проходке туннелей, для увеличения долговечности сооружений, работающих в условиях постоянной влажности, при гидротехнических работах. Вторым компонентом, необходимым для силикатирования грунтов, является какая-либо растворимая соль. Это могут быть — $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 , MgCl_2 , CaCl_2 , BaCl_2 , FeCl_3 . Чаще всего применяют хлорид кальция.

Суть процесса силикатирования состоит в том, что два компонента — жидкое стекло и растворимая соль, введенные в грунт с помощью иньекторов, вступают в реакцию и выделяют студнеобразные осадки, которые обволакивают частицы грунта и заполняют пространство между ними. Поскольку осадки представляют собой оводненные набухшие коллоидные гели, они непроницаемы для воды. Существенное влияние на процесс оказывают свойства жидкого стекла — его модуль, концентрация, вязкость.

Оптимально жидкое стекло с кремнеземистым модулем 2,7—3,0. Концентрация неорганической растворимой соли также должна быть оптимальной. Так, хорошие результаты дает смесь, содержащая 9 % хлорида кальция и 20,5 % хлорида магния.

ТАБЛИЦА 38. Свойства песчаного грунта в зависимости от модуля жидкого стекла

Плотность, г/см ³	M=2,75			M=3,06		
	σ _{сж} (в МПа) через			σ _{сж} (в МПа) через		
	1 сут	15 сут	30 сут	1 сут	15 сут	30 сут
1,49	4,76	9,32	10,0	—	—	—
1,47	—	—	—	5,65	9,04	10,72
1,42	5,50	9,35	9,80	6,55	7,55	8,10
1,38	5,05	7,70	8,30	6,40	6,65	7,05
1,33	4,30	5,35	6,55	4,50	5,20	6,70

В табл. 38 приведены данные, характеризующие прочность силикатированного песка в зависимости от модуля, плотности жидкого стекла, а также времени хранения. Следует отметить, что у более мелких грунтов прочность при силикатировании выше, чем у грубодисперсных, что может быть объяснено образованием более тонких цементирующих пленок на больших поверхностях, связующие свойства которых выше.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сычев М. М.— В кн.: Защитные высокотемпературные покрытия: Труды 5-го Всесоюз. совещания по жаростойким покрытиям. Л.: Наука, 1972, с. 278—284.
2. Сватовская Л. Б., Сычев М. М.— ЖПХ, 1979, т. 52 № 11, с. 2235—2241.
3. Ефремов И. Ф. Периодические коллоидные структуры. Л.: Химия, 1971. 190 с.
4. Айлер Р. К. Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. 417 с.
5. Кокотов Ю. А. Иониты и ионный обмен. Л.: Химия, 1980. 149 с.
6. Сычев М. М., Сватовская Л. Б., Южнова О. Г.— Неорг. материалы, 1984, т. 20, № 4, с. 674.
7. Чалый В. П. Гидроокиси металлов. Киев, Наукова думка, 1972. 153 с.
8. Бобаккулов Н., Латышева В. А., Шукарев С. А.— В кн.: Проблемы современной химии координационных соединений. Л.: ЛГУ, вып. 5, с. 95—121.
9. Шварц М. Анионная полимеризация. М.: Мир, 1971. 669 с.
10. Бурков К. А.— В кн.: Термодинамика и структура гидроксокомплексов в растворах. Л.: ЛГУ, 1983, с. 18—34.
11. Слейбо У., Пирсон Т. Общая химия. М.: Мир, 1979. 548 с.
12. Бончев П. Комплексообразование и каталитическая активность. М.: Мир, 1975. 320 с.
13. Baran V.—Coord. Chem. Rev., 1971, v. 6, № 1, p. 65—93.
14. Барановский В. И., Сизова О. В. ЖНХ, 1977, т. 22, вып. 2, с. 291—297.
15. Попель А. А. Магнитно-релаксационный метод анализа неорганических веществ. Л.: Металлургия, 1978, 120 с.
16. Федотов М. А., Криворучко О. П., Буянов Р. А.— Изв. АН СССР, Сер. хим., 1977, № 10, с. 2183.
17. Барвинок Г. М., Касабян С. Р., Хрипун М. К. и др.— ЖПХ, 1982, т. 55, № 6, с. 238—243.
18. Basech F., Mesmer R. E.— The Hydrolysis of cationes. N. Y., 1976, 489 p.
19. Мицюк Б. М. Взаимодействие кремнезема с водой в гидротермальных условиях. Киев, Наукова думка, 1974. 130 с.
20. Киселев А. В.— В кн.: Поверхностные химические соединения и их роль в явлении адсорбции. М.: МГУ, 1957, с. 10.
21. Григорьев П. П., Матвеев М. А. Растворимое стекло. Стройиздат, 1956. 356 с.
22. Fround F.— Bull. Soc. Chim. France, 1973, v. 7—8, p. 2238.
23. Weyer W. A., Hauser E. A.— Koll. Z., 1951, Bd. 124, S. 72.
24. Дорош А. К., Скрышевский А. Ф., Высоцкий З. З.— Колл. ж. 1972 т. 34, вып. 4, с. 559.
25. Стрелко В. В.— Теор. и эксп. хим. 1974, т. 10, № 3, с. 359—364.
26. Бурков К. А., Сизяков В. М., Мюнд Л. А. и др.— В кн.: Проблемы современной химии координационных соединений. Л.: ЛГУ, 1978, с. 20. 27. Бурков К. А., Сизяков В. М., Мюнд Л. А. и др.— ЖПХ, 1979, т. 52, № 1, с. 53—57.
28. Сычев М. М., Корнеев В. И., Архинчеева Н. В., Казанская Е. Н.— ЖПХ, 1972, т. 44, № 8, с. 920—924.
29. Еремин Н. И., Волохов Ю. А., Миронов В. Е.— Усп. хим. 1974, т. XIII, вып. 2, с. 224—251.
30. Matgevie E., Tezak V.— Z. Phys. Chem., 1983, Bd. 57, S. 954—957.
31. Волохов Ю. А., Довбыш Н. Т., Лебедев В. Б., Миронов В. Е.— В кн.: Термодинамика и структура гидроксокомплексов в растворах. Л.: ЛГУ, 1983, с. 180—188.
32. Яцимирский К. Б.— ЖПХ, 1963, т. 8, № 4, с. 811—816.
33. Андреева Т. А.— В кн.: Термодинамика и строение растворов: Межвузовск. сб. Вып. 5. Иваново, 1976, с. 39.
34. Матвеев М. А., Рябухин А. И.— Журнал всеобщ. им. Д. И. Менделеева, 1963, т. 8, с. 205—210.
35. Субботина М. И., Курицина Ю. С. Кислотоупорные бетоны и растворы. М.: Стройиздат 1967

535 с. **36.** Толстогузов В. Б. Неорганические полимеры. М.: Наука, 1967. 120 с. **37.** Ни Л. П., Копылова Г. К., Бунчук Л. В., Гольдман М. М.—ЖПХ, 1978, т. 51, № 1, с. 193—195. **38.** Федотов М. А., Криворучко О. П., Буянов Р. А. ЖНХ, 1974, т. 17, № 10, с. 183—186. **39.** Бромберг А. В., Касаткина А. Г., Копейкин В. А., Рашкован И. Л.—Неорг. материалы, 1969, т. 5, № 4, с. 805—807. **40.** Yameson R. F., Salman I. E.—J. Chem. Soc., 1954, v. 40, № 13, p. 4013—4017.

41. Свешникова В. П., Зайцева М. А.—ЖПХ, 1964, т. 9, № 5, с. 1232. **42.** Медведева М. В., Медведев В. А., Тананаев Е. В.—Неорг. материалы, 1965, т. 1, № 1, с. 211—265. **43.** Ringery W. D.—J. Am. Ceram. Soc., 1950, v. 33, p. 239—251. **44.** Барвинок Г. М., Сычев М. М., Воронович А. Н., Богомолов Н. Н.—Неорг. материалы, 1979, т. 15, № 1, с. 2067—2069. **45.** Комарова Т. И., Корнеева Т. Ф., Борисова Л. М., Ефремов И. Ф.—В кн.: Нестроительные вяжущие вещества. Л.: ЛТИ, 1975, с. 52—56. **46.** Барвинок Г. М., Сычев М. М., Хрипун М. К., Полюшина Л. А.—Неорг. материалы, 1980, т. 16, № 7, с. 1277—1280. **47.** Барвинок Г. М., Корнеев В. И., Хрипун М. К., Яковлева Л. Я.—ЖПХ, 1981, т. 54, № 12, с. 2713—2717. **48.** Барвинок Г. М., Морозова Е. В., Корнеев В. И. и др.—ЖПХ, 1983, т. 56, № 5, с. 1090—1093. **49.** Snyder L. R.—Adv. in Chem., 1967, N. Y., v. 4, p. 7. **50.** Криворучко О. П., Буянов Р. А., Федотов М. А.—ЖНХ, 1978, т. 23, № 1, с. 23; № 7, с. 1798; № 8, с. 2242; № 9, с. 2326.

51. Тикавый В. Ф., Лесникович В. А.—ЖПХ, 1978, № 7, с. 1728—1732. **52.** Сычев М. М., Комарова Т. И., Сватовская Л. Б., Юхнова О. Г.—В кн.: Труды IX Всесоюзного совещания по жаростойким покрытиям. Л.: Наука, 1981, с. 296—298. **53.** Белоцерковский Г. М., Кузнецова В. Н., Плаченко Т. Г.—ЖПХ, 1969, т. 13, № 7, с. 1483—1490. **54.** Фролов Ю. Г.—В кн.: Получение и применение гидрозоль кремнезема: Труды МХТИ. М.: 1979, вып. 107, с. 3. **55.** Айлер Р. К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. М.: Стройиздат, 1959. 288 с. **56.** Ласкорин Б. Н., Стелко В. В., Стрежеско В. М., Денисов В. И.—Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии. М.: Атомиздат, 1974. 304 с. **57.** Борисов М. В., Рыженко Б. Н.—Геохимия, 1974, № 9, с. 1367. **58.** Аппен А. А. Химия стекла. Л.: Химия, 1970. 360 с. **59.** Штакельберг Д. И., Сычев М. М.—ЖПХ, 1983, т. 56, № 2, с. 508—512. **60.** Moy J. W.—Adv. in Catalysis Press, 1970, v. 21, p. 151.

61. Зимон А. Д. Адгезия пленок и покрытий. М.: Химия, 1977, 352 с. **62.** Ефремов И. Ф., Розенталь О. М.—ЖПХ, 1973, т. 46, № 12, с. 2671—2675. **63.** Drost-Hausen W.—Ind. Chem., 1969, v. 61, № 10, p. 1756—1770. **64.** Дерягин Б. В., Кротова Н. А., Смилга В. П. Адгезия твердых тел. М.: Наука, 1973, 278 с. **65.** Берман А. А., Басин В. Е. Основы адгезии полимеров. М.: Химия, 1969. 160 с. **66.** Липатов Ю. С., Сергеева Л. М.—В кн.: Ионообмен сорбция из растворов. Минск: Изд. АН БССР, 1963, с. 63—72. **67.** Silberberg A.—J. Phys. Chem., 1962, v. 66, p. 1972. **68.** Каргин В. А., Сегалова Т. И., Шоломникова Т. К.—ДАН СССР, 1968, вып. 180, с. 901. **69.** Рябинина Т. Я., Хохлова М. Д., Эльтеков Ю. Л.—В кн.: Макромолекулы на границе раздела фаз. Киев, Наукова думка, 1971, с. 133—138. **70.** Крылов О. В., Киселев Ф. В. Адсорбция и катализ на переходных металлах и оксидах. М.: Химия, 1981. 286 с.

71. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М.: Мир, 1973. 183 с. **72.** Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир, 1980. 488 с. **73.** Белякова Л. А. Автореф. канд. дисс. Киев.: Ин-т физ.-хим. им. Писаржевского АН УССР, 1976. **74.** Сватовская Л. Б., Сычев М. М. Активированное твердение цементов. Л.: Стройиздат, 1983. 160 с. **75.** Сватовская Л. Б., Сычев М. М., Фабианская Е. С.—ЖПХ, т. 50, № 4, 1977, с. 1714—1718. **76.** Барвинок Г. М., Корнев В. И., Лысенко Л. М., Морозова Е. В.—ЖПХ, 1983, т. 56, № 2, с. 402—409. **77.** Корнеев В. И., Сычев М. М., Архинчеева Н. В.—В кн.: Комплексное использование сырья в технологии вяжущих веществ. Л.: ЛТИ, 1973, с. 49. **78.** Яцемирский К. Б. Введение в бионеорганическую химию. Киев, Наукова думка, 1976. 142 с. **79.** Сычев М. М.—Цемент, 1975, № 3, с. 9—10. **80.** Барвинок Г. М., Сычев М. М., Касабян С. Р.—ЖПХ, 1982, т. 55, № 5, с. 994—998.

81. Сычев М. М. Твердение цемента. Л.: ЛТИ, 1981. 65 с. 82. Сычев М. М., Архинчеева Н. В., Нахленова Г. Д.— Неорг. материалы, 1978, т. 14, № 6, с. 1153—1155. 83. Сычев М. М., Уланова Т. Ф.— В кн.: Нестроительные вяжущие вещества. Л.: ЛТИ, с. 56—60. 84. Берестенева З. Я., Корецкая Г. А., Каргин В. А.— Колл. ж. 1952, т. 14, № 6, с. 359—399. 85. Попков С. П. Студиеобразное состояние полимеров. М.: Химия 1974, 255 с. 86. Ефремов И. Ф.— ЖПХ, 1979, т. 52, № 12, с. 2683—2687. 87. Robins R. Y.— J. Inorg. Nucl. Chem., 1967, v. 29, p. 431—435. 88. Swaddle T. W.— Can. J. Chem., 1971, v. 49, p. 243—245. 89. Dobson I. V.— Electrochim. Acta, 1971, v. 16, p. 315—316. 90. Шукин Е. Д., Амелина Е. А., Конторович С. И.— Колл. ж. 1978, т. 40, № 5, с. 938.

91. Ланкин Я. И., Конторович С. И., Шукин Е. Д.— Колл. ж. 1980, т. 42, № 4, с. 653—655. 92. Стрелко В. В.— Колл. ж., 1970, т. 32, № 2, с. 430—436. 93. Конторович С. И., Коненко В. Г., Шукин Е. Д.— В кн.: Получение и применение гидрозолей кремнезема: Труды МХТИ. М., 1979, вып. 107, с. 58. 94. Шабанова Н. А., Корнеева Т. В., Фролов Ю. Г.— Там же, с. 71. 95. Новожилова О. Г., Лукьянова О. И., Игнаткина О. И.— В кн.: Тезисы Всесоюзного совещания по гидратации. Львов: 1981, с. 120. 96. Сычев М. М.— Неорг. материалы, 1973, т. 9, № 1, с. 109—112. 97. Сычев М. М., Сватовская Л. Б.— ЖПХ, 1973, т. 46, № 9, с. 1922—1925. 98. Яцемирский К. Б.— ЖПХ, 1963, т. 8, вып. 4, с. 811—816. 99. Шукарев С. А. Неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1974, 381 с. 100. Smeal A. K.— J. Soc. Glass Technol., 1946, v. 30, p. 54.

101. Sun K. H.— J. Am. Ceram. Soc., 1947, v. 30, № 9, p. 277—289. 102. Thilo E.— Chemik Technik, 1958, Bd. 10, № 2, S. 70—73. 103. Сватовская Л. Б., Сычев М. М.— Неорг. материалы, 1979, т. 15, № 6, с. 1076. 104. Барвинок Г. М., Сычев М. М. Неорг. материалы, 1978, т. 14, № 1, с. 132—135. 105. Копейкин В. А., Петрова А. П., Рашкован И. Л. Материалы на основе металлофосфатов. М.: Химия, 1976. 199 с. 106. Глуховский В. Д., Пахомов В. А. Шлакощелочные цементы и бетоны. Киев, Наукова думка, 1978. 184 с. 107. Касабян С. Р., Барвинок Г. М., Сычев М. М.— ЖПХ, 1983, т. 56, № 1, с. 206—209. 108. 111 Всесоюзное совещание по фосфатам: Тезисы докладов. Рига: Зинатне, 1971. 250 с. 109. Callis C. F., Van Waser G. R., Arvan P. I.— Chem. Reviews, 1954, v. 54, № 5, p. 777—796. 110. Бацанов С. С. Электроотрицательность элементов и химическая связь. Новосибирск: СО изд-ва АН СССР, 1962. 196 с.

111. Кожевникова Г. В.— Автореф. канд. дисс. Л.: ЛГУ, 1980. 112. Бокый Г. Б.— Усп. хим. 1954, т. 23, № 5, с. 605. 113. Сычев М. М.— ЖПХ, 1976, т. 49, № 10, с. 2121. 114. Сычев М. М., Сватовская Л. Б.— ЖПХ, 1979, т. 52, № 11, с. 2435—2441. 115. Сычев М. М.— ЖПХ, 1981, т. 54, № 9, с. 35—43. 116. Рашкован И. Л., Кузьминская Л. Н., Копейкин В. А.— Неорг. материалы, 1966, т. 2, № 3, с. 541—544. 117. Комарова Т. И., Сычев М. М., Гришко А. А. В кн.: Физическая химия и технология силикатных материалов, Л.: ЛТИ, 1978, вып. 6, с. 113—118. 118. Ивков Г., Сычев М. М., Лесичков В.— СМСП, 1979, т. 5, с. 5—9. 119. Чистякова А. А., Сивкина В. А., Садков В. М.— Неорг. материалы, 1969, т. 5, № 9, с. 1573—1582, № 10, с. 1785—1792. 120. d'Ivoize F.— Bull. Soc. Chem. France, 1961, № 12, p. 2227—2229; 1962, № 6, p. 1224—1249.

121. Тикавый В. Ф., Корпусь В. А., Чивенков Н. А., Лапко К. Н.— Неорг. материалы, 1973, т. 9, № 9, с. 1608—1610. 122. Будников П. П., Хорошавин Л. Б. Огнеупорные бетоны на фосфатных связках. М.: Металлургия, 1971, 191 с. 123. Силина Н. Н., Дьяченко Л. Я., Драковский М. I.— В кн.: Новые клеи и технология склеивания. М.: МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1973, с. 37—43. 124. Дьяченко Л. А., Силина Н. Н.— В кн.: Тезисы докладов Всесоюзного совещания (Запорожье). М., 1972, с. 206—207. 125. Технология и свойства фосфатных материалов. М.: Стройиздат, 1974. 224 с. 126. Мирошниченко Т. И., Торгашов П. Д.— Труды Новочеркасского политехнического ин-та, 1970, т. 22, с. 89—92. 127. Berku Karal — Sprechsaal Keram., Glass, Email, Silikat, 1971, Bd. 104, № 7, S. 125—130. 128. Белоцерковский Г. М., Сасин Э. М., Плаче-

нов Т. Г. — ЖПХ, 1969, т. 12, № 6, с. 1325—1330. 129. Безлепкин В. А., Гордеев С. Я., Дегтярева Э. В. — Изв. вузов. Хим. и хим. технол., 1982, т. 25, вып. 6, с. 740—743. 130. Перегудов В. А., Анохин В. Н., Мухленов И. П. — В кн.: Тезисы НТК Новомосковского филиала МХТИ, М., 1970, с. 35.

131. Белоцерковский Г. М., Кузнецова В. Н., Плаченев Т. Г. — ЖПХ, 1969, т. 13, № 7, с. 1485—1490. 132. Архинчеева Н. В. Автореф. канд. дисс. Л.: ЛТИ, 1972. 133. Сычев М. М., Юхнова О. Г., Сватовская Л. Б. — Неорг. материалы, 1984, т. 20, № 4, с. 674. 134. Сычев М. М., Юхнова О. Г. — Неорг. материалы, 1984, т. 20, № 3, с. 526. 135. Сычев М. М., Корнеев В. И., Казанская Е. Н., Архинчеева Н. В. — В кн.: Синтез и свойства специальных цементов. Л.: ЛТИ, 1971, вып. 6, с. 52. 136. Сычев М. М., Лукина Т. Т., Степанова И. Н. — ЖПХ, 1983, т. 56, № 2, с. 1322—1325. 137. Пивинский Ю. Я., Ромашин А. Л. Кварцевая керамика. М.: Металлургия, 1974. 264 с. 138. Борисенко А. И., Николаева Л. В. Тонкослойные стеклоэмалевые и стеклокерамические покрытия. Л.: Наука, 1970. 25 с. 139. Ефремов И. Ф., Сычев М. М., Розенталь О. М. — ЖПХ, 1973, т. 46, № 1, с. 161—165. 140. Барвинок Г. М., Сычев М. М. — ЖПХ, 1977, т. 50, № 6, с. 1294—1297.

141. Сватовская Л. Б., Сычев М. М., Рябинина Г. А., Корнеева Т. Л. — ЖПХ, 1981, т. 54, № 4, с. 724—728. 142. Белицкий М. Г., Абзильдин Ф. Ю., Тресвятский С. Г. — Порошк. металл., 1978, № 5, с. 101—106. 143. Strachill M.—Selfen-Oil-Fette-Wachse, 1971, lg. 97, № 3, S. 71—78. 144. Сычев М. М. — Труды совещания по жаростойким покрытиям. Харьков, 1972, с. 278—284. 145. Бабушкина М. И. Силикатный пресс-материал. М.: ВНИИЭСМ МПСМ СССР, 1974. 66 с. 146. Аснович Э. З., Забырина К. И. Электроизоляционные материалы высокой нагреваемости. М.: Энергия, 1973. 239 с. 147. Дьяченко Л. А., Сицина Н. Н., Москвитин Н. И. — В кн.: Клеи и соединения на их основе. М.: Лесн. пром. 1979, вып. 2, с. 121—125. 148. Боброва Г. И. Автореф. канд. дисс. Л.: ЛТИ, 1979. 149. Орлов В. А. — Лакокрас. материалы и их применение, 1980, № 3, с. 34—35. 150. Орлов В. А. — ЖПХ, 1983, т. 56, № 1, с. 69—71.

151. Ивков Г., Сычев М. М., Лесичков В., Богоявленская Г. А. — Докл. II научн. конференции на мл. научн. раб. по специальности «нефть и химия». Бургас, 1983, т. 3, с. 86—92. 152. Варенкова Э. М. — В кн.: Тезисы Всесоюзного семинара «Производство и применение в строительстве фосфатных материалов». М.: 1983, с. 61—63. 153. Корнеев В. И., Яковлева Л. А., Ревнов Б. И., Юдвицкий А. В. Огнезащитные неорганические полимерные покрытия. Рукопись деп. в ВНИИЭСМ, № 511. 154. Шевагрев В. Т. Средства и способы огнезащиты стораемых материалов. М.: Стройиздат, 1973. 46 с. 155. Некрасов К. Д., Тарасова А. П. Жароупорный химически стойкий бетон на жидком стекле. М.: Госхимиздат, 1959. 260 с. 156. Пивинский Ю. Е., Наденко Ю. Е. — Огнеупоры, 1974, № 11, с. 49—55. 157. Киселев Б. А., Бруевич В. М., Кудихина В. П. — Неорг. материалы, 1973, т. 9, № 9, с. 682—694. 158. Chase V. A., Van Anken R. K. — J. Am. Ceram. Soc., 1971, v. 54, № 8, p. 696. 159. Васильев Ю. Н., Емельянова В. М. — Неорг. материалы, 1973, т. 9, № 8, с. 1468. 160. Гарник И. И., Пиолупковский Е. М. Производство металлических электродов. М.: Металлургия, 1975. 170 с.

161. Корнеев В. И., Морозова Е. В. — В кн.: Тезисы докладов VIII Всесоюзной конференции по коллоидной химии и физико-химической механике. Ташкент, 1983, т. 6, с. 73—74. 162. Жуковский С. С., Судакос Л. Г., Туркина Л. И. — Литейное производство, 1979, № 1, с. 12—15. 163. Линецкий Б. С., Кантор С. Б., Калелик Н. К., Гетьман Е. А. — Литейное производство, 1983, № 3, с. 12—13.

Сычев М. М.

Неорганические клеи. — 2-е изд., перераб. и доп. —
Л.: Химия, 1986. — 152 с., ил.

Рассмотрены физико-химические основы получения и применения неорганических клеев. Проанализирован и систематизирован большой экспериментальный материал. Изложение иллюстрируется многочисленными примерами.

Второе издание (1-е изд. вышло в 1974 г.) существенно переработано. Оно дополнено сведениями о новых марках клеев. Особое внимание уделено материалам на основе неорганических полимеров. Введена новая глава о применении неорганических клеев в технике

Предназначена для инженерно-технических и научных работников химической промышленности. Представляет интерес для специалистов, работающих в смежных областях. Полезна также студентам и преподавателям вузов.

Библиогр. 163 назв. Ил. 10. Табл. 38.

Рецензент — чл.-корр. АН УССР А. А. Пащенко.

Максим Максимович Сычев

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ КЛЕИ

Редактор *Л. Ф. Травина*

Переплет художника *Ю. Б. Осенчакова*

Техн. редактор *Л. Ю. Щукина*

Корректор *Л. В. Смолоковская*

ИБ № 1749

Сдано в набор 28.05.85. Подписано в печать 11.12.85. М-50536. Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бумага тип. № 2. Гарнитура литературная. Высокая печать. Усл. печ. л. 9,5. Усл. кр.-отт. 9,75. Уч.-изд. л. 10,78. Тираж 17 000 экз. Зак. 615. Цена 60 коп. Изд. № 2320

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия», Ленинградское отделение. 191186, г. Ленинград, Д-186, Невский пр., 28.

Ленинградская типография № 2 головное предприятие ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 198052, г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	4
Глава 1. Физико-химические основы получения и применения неорганических клеев	5
Вяжущие свойства и типы неорганических клеев	5
Природа неорганических полимерных образований в растворах и физико-химические основы получения растворов неорганических полимеров	10
Состав и строение растворов, содержащих полимерные образования	24
Особенности адгезии неорганических клеев	38
Отвердевание клеев — растворов неорганических полимеров	51
Прогнозирование возможности получения новых неорганических клеев	58
Глава 2. Получение и свойства неорганических клеев	72
Фосфатные связи	72
Связки на основе солей алюминия, циркония, хрома	79
Связки на основе соединений щелочных металлов	93
Клей-золи	103
Другие неорганические связующие	106
Связки — насыщенные растворы кристаллогидратов	109
Твердые связки	114
Глава 3. Применение неорганических клеев	117
Особенности использования водных растворов неорганических полимеров в качестве клеев	117
Кислотоупорные материалы на основе неорганических клеев	122
Электроизоляционные клеи компаунды	124
Покрyтия различного назначения и краски	127
Применение связок в качестве высокотемпературных клеев	135
Другие области применения неорганических клеев	140
Литература	150