

На правах рукописи

**ЕВСТИФЕЕВ Евгений Николаевич**

**РАЗРАБОТКА МАЛОТОКСИЧНЫХ СВЯЗУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ  
И РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ СМЕСЕЙ НА ИХ ОСНОВЕ  
ДЛЯ УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЙ ИЗГОТОВЛЕНИЯ  
ЛИТЕЙНЫХ СТЕРЖНЕЙ И ФОРМ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ОТЛИВОК**

Специальность: 05.16.04 – Литейное производство

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора технических наук

Санкт-Петербург

2007

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования Ростовской-на-Дону государственной академии сельскохозяйственного машиностроения

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор  
Жуковский Сергей Семенович  
доктор технических наук, профессор  
Июffe Михаил Александрович  
доктор технических наук, профессор  
Гамов Евгений Степанович

Ведущая организация: ГОУ Санкт-Петербургский институт машиностроения

Защита состоится “\_\_\_” “\_\_\_\_\_” 2007 г. в \_\_\_ часов на заседании диссертационного совета Д 212.229.14 при Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования “Санкт-Петербургский государственный политехнический университет” по адресу: 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29, ГОУ “СПбГПУ”, химический корпус, ауд. № 51.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ГОУ “СПбГПУ”.

Автореферат разослан “\_\_\_” \_\_\_\_\_ 2007 года

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212.229.14  
д.т.н., профессор

Кондратьев С.Ю.

**Актуальность работы.** В литейных цехах машиностроительных заводов России значительная часть номенклатуры стержней производится тремя основными технологиями: машинной формовкой с последующим отверждением в сушилах, нагреваемой и холодной оснастке.

*Традиционная технология изготовления стержней* использует смеси теплового отверждения на основе КО, УСК, СКТ и других крепителей, содержащих органические растворители. На многих машиностроительных заводах средние и крупные стержни с этими крепителями проходят через сушила 2—3 цикла при температуре 280—350 °С. Это неизбежно увеличивает энергоёмкость процесса и загрязняет окружающую среду токсичными газовыделениями. В связи с этим актуальной представляется задача усовершенствования такой технологии путем создания новых малотоксичных связующих материалов в виде модифицированных технических лигносульфонатов (ТЛС), позволяющих практически полностью заменить крепители типа КО в составах стержневых смесей.

Большинство модификаторов сообщают лигносульфонатам повышенную адгезию к литейной оснастке. Поэтому актуальной также является задача уменьшения прилипаемости стержневых смесей на основе модифицированных ТЛС.

*Технология изготовления стержней в нагреваемой оснастке* использует различные токсичные синтетические смолы и их комбинации. Недостатком этого технологического процесса является необходимость применения дорогостоящих и часто дефицитных связующих материалов, что приводит к повышению материальных затрат на стержневую смесь. Кроме того, в процессе производства стержней в рабочую зону и окружающую среду выделяется значительное количество токсичных соединений, создающих неблагоприятные санитарно-гигиенические условия труда. Поэтому актуальной становится задача совершенствования технико-экономических и санитарно-гигиенических показателей такой технологии. Поставленная задача может быть решена различными путями:

- сочетанием синтетических смол с малотоксичными связующими;
- подбором специальных катализаторов горячего отверждения;
- созданием принципиально новых стержневых смесей на основе модифицированных ТЛС со свойствами смол.

*Технология изготовления стержней в холодной оснастке* в качестве связующих использует в основном токсичные карбамидные и карбамидно-фурановые смолы. Применение холоднотвердеющих смесей (ХТС) создает ряд новых проблем в области охраны труда и окружающей среды. Усовершенствование этой технологии предполагает:

- разработку эффективных катализаторов холодного отверждения;
- использование модифицированных смол;
- создание ХТС на основе модифицированных ТЛС.

Катализатор — не менее важный компонент смеси, чем связующее, а с точки зрения управления процессом отверждения, играет решающую роль. В связи с этим первый путь усовершенствования технологии ХТС в диссертации занимает наиболее важное место. Актуальным направлением является также использование модификаторов смол. Они позволяют сократить расход смол и увеличить срок их хранения.

Применение модифицированных технических лигносульфонатов в этом процессе является сложным по научной реализации из-за особенностей лигносульфонатов, что подтверждает актуальность этого пути усовершенствования технологии ХТС.

**Цель и задачи работы.** Целью работы является создание малотоксичных связующих материалов и стержневых смесей на основе модифицированных технических лигносульфонатов, а также катализаторов горячего и холодного отверждения для разработки ресурсосберегающих технологий изготовления литейных стержней и форм.

Достижение поставленной цели осуществлялось посредством решения следующих основных задач:

— поиск модификаторов ТЛС среди различных классов органических веществ и отходов органического синтеза, изучение возможности их функциональных групп к полимераналогичным превращениям и макромолекулярным реакциям с молекулами лигносульфонатов; установление оптимальных составов стержневых смесей на основе модифицированных ТЛС;

— разработка гидрофобизованных модифицированных ТЛС и разделительных покрытий для уменьшения адгезионного взаимодействия стержневых смесей с литейной оснасткой; исследование влияния добавок различных водопоглощающих веществ на прилипаемость смесей;

— создание рецептур стержневых смесей горячего отверждения с минимальным содержанием фенолоспиртов; подбор комплекса технологических добавок к модифицированным ТЛС и разработка на их основе малотоксичных стержневых смесей со свойствами смол;

— разработка катализаторов холодного отверждения карбамидных и карбамидно-фурановых смол на основе алюмохромфосфатной связки (АХФС) и кислых отходов различных химических производств; создание ХТС на основе модифицированных ТЛС;

— внедрение технологий изготовления литейных стержней, обеспечивающих снижение токсичных выбросов в окружающую среду и экономию топливно-энергетических ресурсов.

**Научная новизна** результатов работы состоит в следующем:

— разработаны теоретические основы методологии поиска оптимальных составов многокомпонентных стержневых смесей, впервые рассматриваемых как стержневые системы с применением к ним общих принципов физико-химического анализа;

— определены возможные пути создания новых комплексных связующих материалов с высокой скоростью теплового отверждения, обеспечивающих снижение температуры сушки стержней;

— определены научные основы поиска модификаторов ТЛС среди индивидуальных неорганических и органических веществ, а также кубовых остатков органического синтеза (КООС) для разработки специализированных товарных продуктов — модифицированных лигносульфонатов (МЛС);

— установлены зависимости физико-механических и технологических свойств смесей стержневых систем от соотношения компонентов связующего, температуры и времени отверждения стержней; предложены химические модели упрочнения стержней;

— предложена технология гидрофобизации модифицированных ТЛС, позволяющая создать новый вид связующих теплового отверждения, обеспечивающих стержневым смесям неограниченную формуемость;

— разработаны принципиально новые литейные связующие в виде кислых модифицированных лигносульфонатов (КМЛС) и рецептуры смесей на их основе, существенно улучшающие экологическую обстановку при изготовлении стержней в нагреваемой оснастке;

— исследована возможность создания рецептур малотоксичных смесей горячего отверждения нового поколения на основе связующего МЛС со свойствами смоляных смесей, отвечающих экологическим требованиям современного литейного производства;

— созданы новые эффективные связующие композиции для ХТС на основе карбамидных (карбамидно-фурановых) смол и катализаторов отверждения в виде сочетания АХФС с кислыми отходами различных химических производств, установлены зависимости прочности на сжатие холоднотвердеющих смесей от состава связующих композиций, содержания модификаторов и времени их отверждения;

— разработаны сыпучие ХТС на основе связующей композиции из МЛС и отхода гальванического производства от ванн хромирования (ОГПХ), впервые приближенные по свойствам к смоляным смесям; предложена версия химизма отверждения модифицированных лигносульфонатов соединениями шестивалентного хрома;

— найдены экспериментальные зависимости, характеризующие интенсивность выделения токсичных веществ из разработанных стержневых смесей при смесеприготовлении, отверждении и термодеструкции, дана сравнительная оценка условной токсичности связующих МЛС и КМЛС с существующими аналогами.

Связующие материалы, стержневые смеси и катализаторы отверждения, описанные в данной работе, ранее не были известны и их новизна подтверждена 31 авторским свидетельством и 12 патентами.

**Достоверность** полученных результатов обоснована выбором современных методов исследований и современного испытательного оборудования; проверкой предлагаемых технических решений в условиях широких производственных испытаний; внедрением разработанных технологий в литейное производство ряда машиностроительных заводов.

**Практическая значимость и реализация результатов работы** заключается в следующем:

— разработана технология и освоено производство комплексного модификатора ТЛС из кубовых остатков органического синтеза, обеспечивающего лигносульфонатам высокий уровень связующих свойств;

— освоено производство связующего МЛС на ЦБК и в условиях заводов-потребителей, позволяющего получить экономию энергоресурсов за счет снижения температуры сушки стержней, полностью исключить или существенно понизить содержание в составе смесей токсичных крепителей типа КО, УСК, СКТ;

— разработана технология гидрофобизации модифицированных ТЛС, переводящая их в новую категорию качества с уменьшенной адгезией к литейной оснастке;

— обеспечено многократное снижение токсичных газовых выбросов при производстве стержней в нагреваемой оснастке от применения нового поколения малотоксичных смесей на основе МЛС;

— обеспечено существенное уменьшение содержания в ХТС токсичных карбамидных и карбамидно-фурановых смол за счет разработанных эффективных катализаторов отверждения и модификаторов;

— освоена технология производства ХТС на основе модифицированных ТЛС со свойствами смоляных смесей;

— осуществлено внедрение стержневых смесей на основе разработанных связующих материалов, позволивших улучшить санитарно-гигиенические условия труда в литейных цехах ряда машиностроительных заводов России и стран СНГ.

**Апробация работы.** Материалы диссертации докладывались на следующих конференциях и семинарах: Всесоюзном научно-техническом семинаре “Расширение использования технических лигносульфонатов в народном хозяйстве” (Москва, 1987 г.); Научно-технической конференции “Применение в литейном производстве связующих материалов на основе технических лигносульфонатов и фурановых смол” (Киев, 1988 г.); Научно-технической конференции “Новые формовочные материалы в литейном производстве” (Челябинск, 1989 г.); Научно-технической конференции “Переработка сульфитных щелоков и новые направления использования технических лигносульфонатов в отраслях народного хозяйства” (Москва, 1990 г.); Всероссийской научно-технической конференции “Прогрессивные полимерные материалы, технология их переработки и применения” (Ростов-на-Дону, 1995 г.); Межвузовской научной конференции “Методы управления экономическими, социальными и правовыми процессами в Северо-Кавказском регионе” (Отрадная, 1998 г.); IV Всероссийской научно-практической конференции с международным участием “Новое в экологии и безопасности жизнедеятельности” (Санкт-Петербург, 1999 — 2001 гг.); Научно-практическом семинаре “Безопасность, экология, энергосбережение” (Гизель-Дере, 1999—2001 гг.); Международной школе-семинаре “Промышленная экология” (Ростов-на-Дону, 2000 г.); Всероссийской научно-практической конференции “Техносферная безопасность, надежность, качество, энергосбережение” (Шепси, 2004 г.); Всероссийской научно-практической конференции “Техносферная безопасность, надежность, качество, ресурсосбережение” (Ростов-на-Дону — Шепси, 2005 г.); Научно-практической конференции “Экологическая безопасность развития городов Юга России и рациональное природопользование” (Ростов-на-Дону, 2006 г.).

Результаты работы демонстрировались на ВДНХ (Москва, 1978, 1982, 1987, 1988 гг.) и отмечены бронзовой и серебряной медалями.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 121 работа, включая 31 авторское свидетельство и 12 патентов на изобретения, а также 2 монографии.

**Структура и объем диссертации.** Работа состоит из введения, пяти частей и основных выводов. Она изложена на 405 страницах, содержит 181 рисунок, 118 таблиц и 57 страниц приложения. Список литературы включает 314 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Часть I. Связующие и смеси для тепловой конвективной сушки.** Многие литейные цеха в традиционной технологии изготовления стержней используют смеси на основе комплексного связующего ТЛС – КО. Крепитель КО привносит в эту технологию ряд недостатков, одним из которых является низкая скорость сушки стержней. В настоящей работе проблема ускоренной сушки КО-содержащих стержней решена путем разработки эффективных модификаторов для КО и ТЛС. Была исследована стержневая система КО – ТЛС (рис. 1, а) и на её основе найден оптимальный состав связующего: 60 % ТЛС + 40 % КО (5% от песка марки 1К02А). Стандартные образцы с этим связующим приобретают максимальную прочность на разрыв — 1,06 МПа лишь за 20 мин сушки при 250 °С. В качестве модификатора КО предложено использовать триэтаноламин (ТЭА)  $N(CH_2CH_2OH)_3$ . Стержни с модифицированным КО (5%) за 20 мин отверждения достигают максимальной прочности — 2,45 МПа, что почти в 3 раза больше по сравнению с аналогичными образцами на одном КО (рис. 1, б). Ускорение сушки стержней и повышение их прочности объясняется тем, что этилольные группы ТЭА и карбоксильные группы крепителя КО взаимодействуют между собой с образованием полиэфиров разветвленной и сетчатой структуры.

Скорость сушки стержней можно также повысить и за счёт дополнительного введения в связующее ТЛС – КО модификаторов ТЛС: мочевины и декстрина. С целью нахождения оптимальных соотношений между модификаторами изучены изотермические поверхности прочности на разрыв 5-, 10-, 15- и 20-минутных стандартных образцов (рис. 2) из смесей на основе 60 % ТЛС + 40 % КО (5 %) и системы добавок ТЭА – мочевины – декстрина (1% от песка). На их основе разработаны рецептуры смесей, которые по своим свойствам удовлетворяют требованиям современного литейного производства: стандартные образцы уже за 5 мин сушки приобретают высокую прочность 0,7—0,9 МПа. По достигнутому эффекту повышения скорости отверждения КО-содержащих смесей разработанным рецептурам близких аналогов нет.

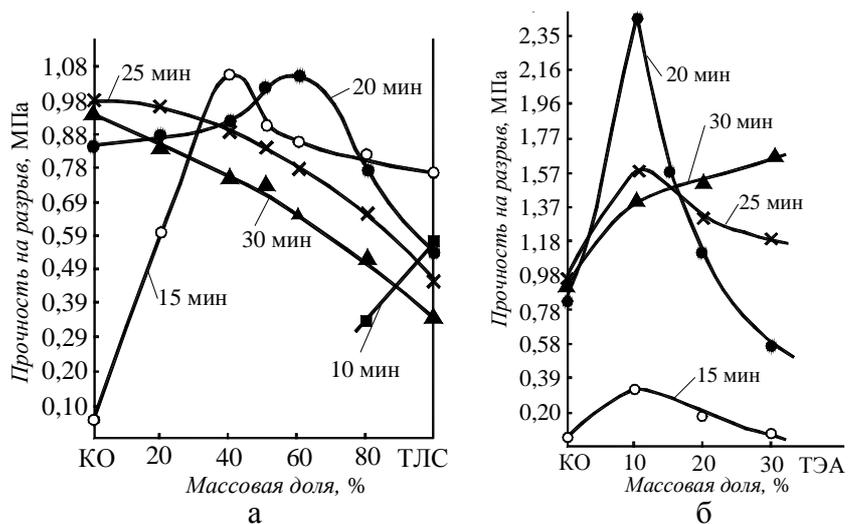


Рис. 1. Изотермы прочности на разрыв стандартных образцов стержневых смесей на основе ТЛС – КО (а) и КО – ТЭА (5%) (б)

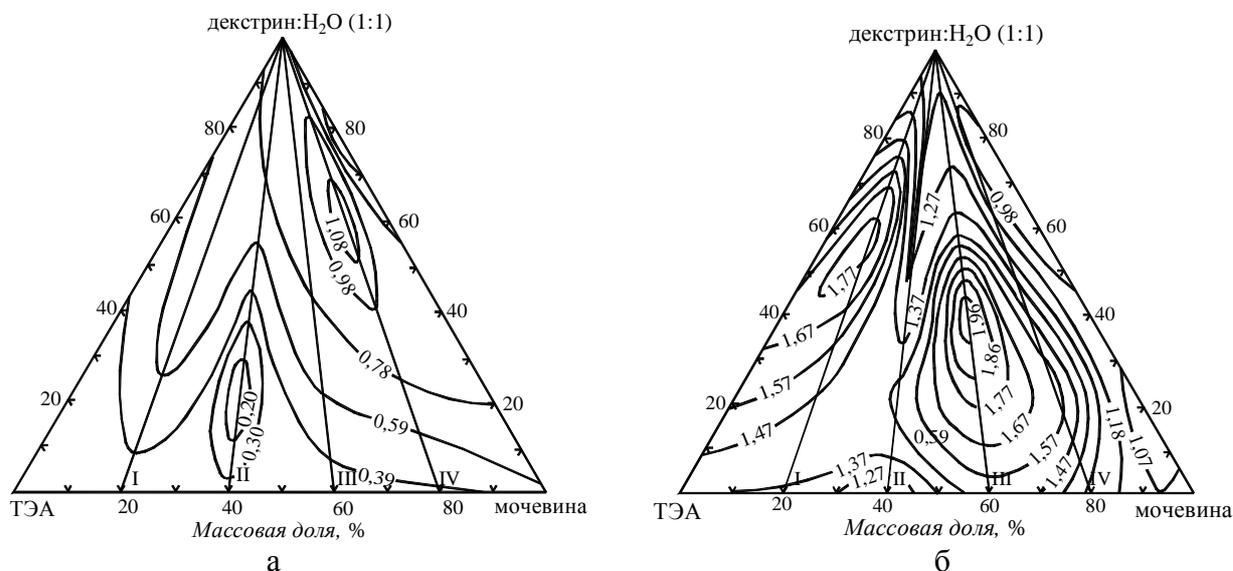


Рис. 2. Ортогональные проекции поверхностей прочности образцов смесей на основе 60 % ТЛС + 40 % КО и системы добавок ТЭА – мочевины – декстрина на треугольник составов, отвержденных за 5 мин (а) и 15 мин (б) при температуре  $250 \pm 10$  °С

Одним из возможных путей создания новых комплексных связующих с высокой скоростью теплового отверждения является сочетание ТЛС с другими связующими материалами без органических растворителей. Примером может служить изученная стержневая система на основе связующей композиции (6 % от песка), состоящей из модифицированных мочевиной ТЛС, карбамидной смолы М19-62 и РСМ — кубового остатка от очистки глицерина-сырца. По данным боковых двойных систем и внутренних разрезов построены ортогональные проекции поверхностей прочности тройной стержневой системы ТЛС(М) – РСМ – М19-62 на треугольник составов для стандартных образцов с 10- и 15-минутной сушкой при 250 °С (рис. 3).

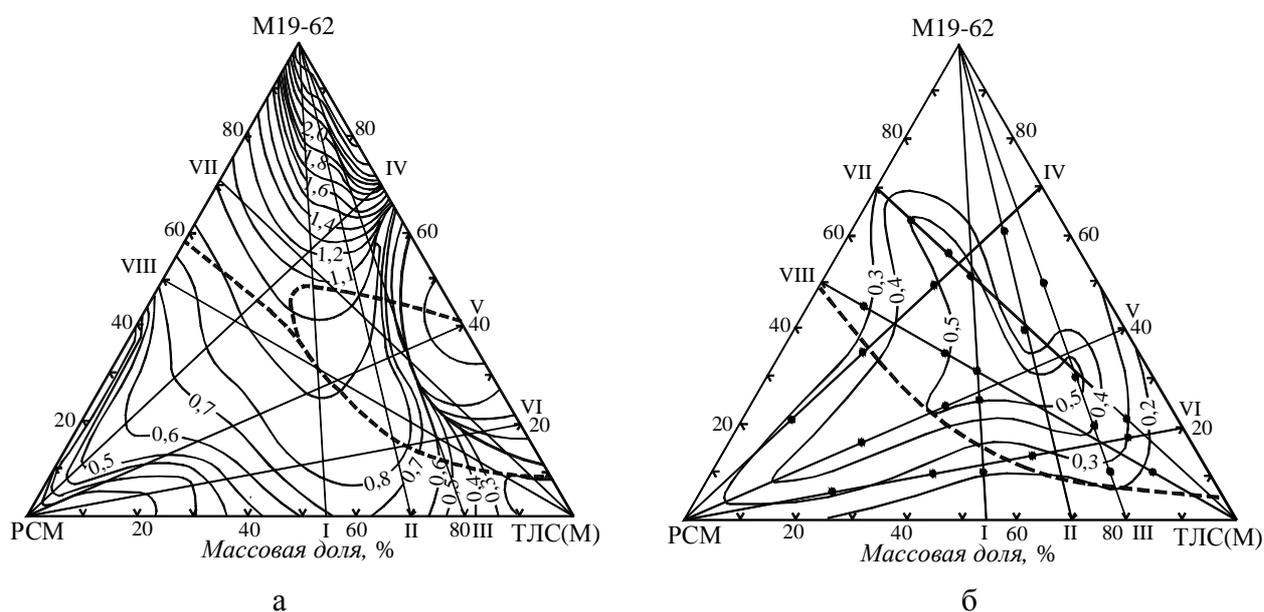


Рис. 3. Ортогональные проекции поверхностей прочности образцов смесей тройной стержневой системы ТЛС(М) – РСМ – М19-62 на треугольник составов, отвержденных за 10 мин (а) и 15 мин (б) при температуре  $250 \pm 10$  °С

Оптимальные составы области, очерченной на рис. 3, а замкнутым пунктиром рекомендованы взамен смесей на основе известного связующего ТЛС – РСМ – КО. Достигнуто повышение скорости сушки стержней в 3—4 раза и снижение их гигроскопичности в 2—3 раза. Из сравнения рис. 3, а и рис. 3, б видно, что комплексное связующее во всей области различных соотношений компонентов за 15 мин сушки при температуре 250 °С выгорает, поэтому стержни теряют свои прочностные свойства. Область негигроскопичных стержней с 15-минутной сушкой, ограниченная пунктирной линией, больше соответствующей области для стержней с 10-минутной сушкой.

Усовершенствование традиционной технологии изготовления стержней возможно также путём разработки эффективных модификаторов ТЛС, повышающих их связующие свойства до уровня комплексных связующих. В связи с этим отпадает необходимость сочетания ТЛС с другими связующими материалами.

Среди неорганических веществ в качестве модификаторов ТЛС известно использование хлоридов, нитратов и сульфатов натрия, калия и аммония. Однако они не нашли широкого применения. В ряду неэффективных неорганических модификаторов ТЛС есть исключения, например, гидроксилламин солянокислый (ГАС)  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ . Исключительность ГАС состоит в том, что он вступает в реакции катионного обмена с молекулами лигносульфонатов и переводит их в лигносульфовую кислоту, способную в условиях тепловой сушки стержней конденсироваться с образованием полимера. Эти реакции вносят основной вклад в повышение связующей способности ТЛС: 5-минутные образцы со связующим ТЛС – ГАС (5 % от песка) в 5 раз превышают прочность аналогичных образцов на основе исходных ТЛС. По эффективности действия на ТЛС среди неорганических веществ аналогов хлористому гидроксилламину нет.

Применение смешанных органоминеральных модификаторов ТЛС не известно. Для разработки таких модификаторов в качестве органического вещества использована мочевины. Выбор неорганического вещества предопределён тем, чтобы при его взаимодействии с мочевиной увеличивалась возможная функциональность реакционной системы. Этому условию отвечает упомянутый выше гидроксилламин солянокислый и гидразин сернокислый (ГЗС)  $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ .

При добавлении к связующему ТЛС – мочевины хлористого гидроксилламина происходит повышение прочности стержней (рис. 4, а). Это связано с образованием в результате взаимодействия мочевины с ГАС трёхфункционального соединения — оксима  $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{NOH}$ , который вступает в реакции сшивания с молекулами лигносульфонатов, образуя сетчатые структуры. Условия для образования таких структур особенно создаются в смесях по разрезу I и достигают оптимальных при модификаторе, состоящем из 10,5 % мочевины и 3,0 % ГАС: при этом составе прочность 5-минутных образцов максимальна — 2,10 МПа. Оптимальная область стержневых смесей ограничена изолинией прочности 1,77 МПа и заштрихована. По данным прочности 10-, 30- и 60-минутных стандартных образцов также построены соответствующие диаграммы состав – свойство, в которых положение оптимальных составов не изменилось (массовая доля комплексного связующего в смесях этой и последующей системы — 5 % от песка).

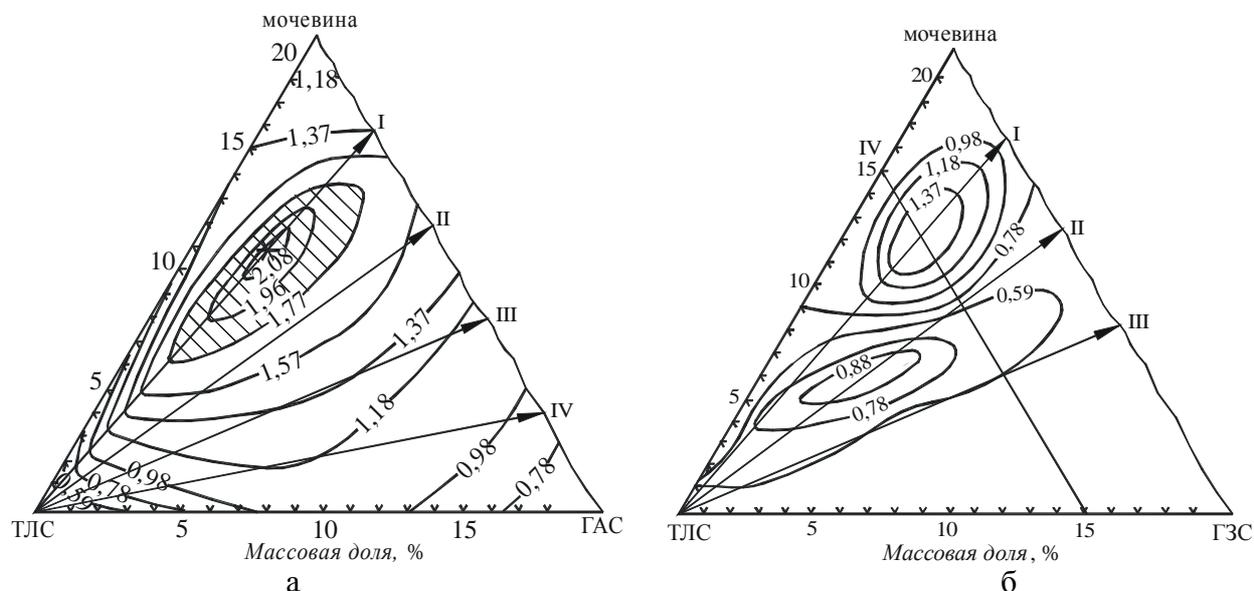


Рис. 4. Ортогональная проекция поверхности прочности образцов смесей стержневой системы ТЛС – мочевины – ГАС, отвержденных за 5 мин (а) и стержневой системы ТЛС – мочевины – ГЗС, отвержденных за 30 мин (б) при температуре  $250 \pm 10$  °С

Изучена также стержневая система ТЛС – мочевины – ГЗС. В результате взаимодействия мочевины с ГЗС в стержневой системе образуются трёх- и четырёхфункциональные химически активные соединения — гидразон  $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{N}-\text{NH}_2$  и азин  $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ , которые сшивают молекулы лигносульфонатов в сетчатый полимер. По данным прочности 5-, 10-, 30- и 60-минутных стандартных образцов стержневой системы ТЛС – мочевины и внутренних разрезов I—IV построены соответствующие проекции поверхностей. На этих диаграммах обнаружено несколько оптимальных областей составов (рис 4, б). Показано, что в многокомпонентных стержневых системах положение оптимальных составов смесей зависит не только от соотношения компонентов связующего, но и от температуры и времени сушки стержней.

Особое внимание заслуживает модифицирование ТЛС органическими реагентами. Поэтому по аналогии с мочевиной представляло интерес изучить действие на ТЛС представителей других классов органических веществ, содержащих аминогруппу: аминокислот и амидов карбоновых кислот. Во всех этих изученных стержневых системах массовая доля связующих составляла 5 % от песка марки 1К02А.

*Стержневые системы ТЛС – МЭА и ТЛС – ТЭА (рис. 5).* При составе связующего 90 % ТЛС + 10 % МЭА прочность 5-минутных образцов возрастает в 7 раз (от 0,20 до 1,37 МПа). Упрочнение стержневых смесей идёт за счёт реакций поликонденсации молекул лигносульфонатов с моноэтаноламином.

Аналогичные результаты получены и для стержневой системы ТЛС – ТЭА. Однако в отличие от МЭА добавки ТЭА в большей степени повышают термостойкость лигносульфонатов. С химической точки зрения высокую термостойкость связующего ТЛС – ТЭА можно объяснить сшивкой ароматических циклов молекул ТЛС функциональными группами триэтаноламина с образованием трёхмерной структуры.



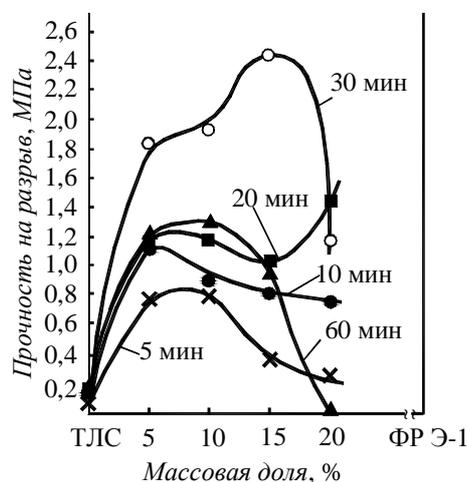
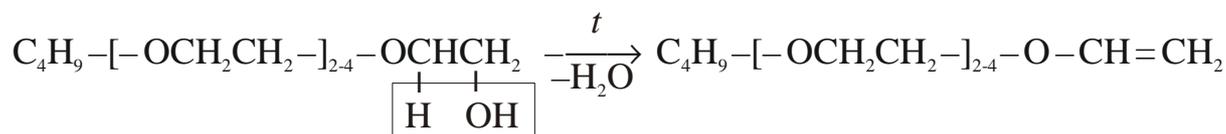


Рис. 7. Изотермы прочности образцов смесей стержневой системы TLC – ФР Э-1

изученных модификаторов. В стержневой системе TLC – ФР Э-1 образцы с 5-минутной сушкой имеют самую низкую прочность. Это объясняется тем, что молекулы флотореагента являются монофункциональными и поэтому могут лишь прививаться к молекулам лигносульфонатов без увеличения длины их основных цепей. Однако в условиях повышенной температуры флотореагент претерпевает внутримолекулярную дегидратацию:



Образовавшиеся непредельные олигомеры могут вступать в реакции полимеризации с молекулами лигносульфонатов, имеющими этиленовые связи в виде группировок кониферилового альдегида или спирта. Такие реакции протекают преимущественно при длительной температурной обработке стержней.

Анализ результатов экспериментов показывает, что поиск модификаторов TLC может быть целенаправленным. Модификаторами могут быть вещества, содержащие в своём составе два или три реакционных центра, или вещества, способные образовывать би- или трифункциональные соединения в процессе синтеза TLC-полимера. Показано, что модификаторы, молекулы которых имеют аминогруппу (мочевина, моноэтаноламин, формамид) являются наиболее реакционноспособными — они сообщают максимальную прочность стержням с 5-минутной сушкой. Меньшей реакционной способностью обладают модификаторы с гидроксильными группами — они наиболее полно вступают в реакции лишь при длительной тепловой обработке стержней. В качестве модификаторов могут выступать также вещества, способные в условиях повышенной температуры претерпевать внутримолекулярные превращения с образованием двойной углерод-углеродной связи, а затем вступать в реакции полимеризации с молекулами лигносульфонатов (например, флотореагент Э-1).

Модификаторы TLC в виде индивидуальных неорганических и органических веществ, как правило, являются дефицитными и дорогостоящими. Поэтому поиск эффективных модификаторов лигносульфонатов осуществлялся также среди отходов

Стержневая система TLC – формамид (ФД) (рис. 6, б). Формамид (амид муравьиной кислоты) резко повышает связующие свойства TLC. Так прочность на разрыв 5-минутных образцов из смесей на основе TLC, модифицированных 5—10 % ФД возрасла в 8,0—8,5 раз. Повышение связующей способности TLC происходит за счёт реакций полиамидирования между фенолпропановыми структурными единицами лигносульфонатов и формамидом с образованием разветвлённых полимерных структур.

Стержневая система TLC – флотореагент Э-1 (ФР Э-1)(рис. 7). Действие флотореагента  $C_4H_9-[-OCH_2CH_2-]_{3-5}-OH$  на TLC отличается от всех ранее

различных химических производств. Исследованы стержневые системы на основе ТЛС, модифицированных кубовыми остатками: от производства полигликолей (ПГЛ), от производства 2-метилимидазола (КО МИ), от периодической дистилляции капролактама (КО ПДК), от производства  $\gamma$ -бутиролактона (КО  $\gamma$ -БЛ), от ректификации N-метилпирролидона (КО МП), от производства 1,4-бутандиола (КО 1,4-БД), от регенерации моноэтаноламина (КО МЭА), от производства поливинилпирролидона (КО ПВП).

Для всех изученных стержневых систем построены диаграммы состав – свойство (рис. 8) и предложены химические версии упрочнения стержней, которые дополняют описанные выше элементы теории выбора модификаторов ТЛС. Среди модификаторов ТЛС этого типа наибольший интерес представляют кубовые остатки органического синтеза (КООС), образующиеся на Новочеркасском заводе синтетических продуктов (НЗСП). Однако изготавливать различные виды модификаторов на одном заводе не рационально. Поэтому разработан комплексный модификатор ТЛС, представляющий собой смесь КООС (ТУ 2415-047-24151809—94). Его производство освоено на установке термического обезвреживания промышленных стоков НЗСП.

В целях серийного производства модифицированных лигносульфонатов исследованы жидкие концентраты ТЛС шести ЦБК: Камского, Котласского, “Сокол”, Кондопожского, Сясьского и Клайпедского.

Оптимальные соотношения между ТЛС различных ЦБК и модификатором КООС находили путём изучения физико-механических и технологических свойств смесей

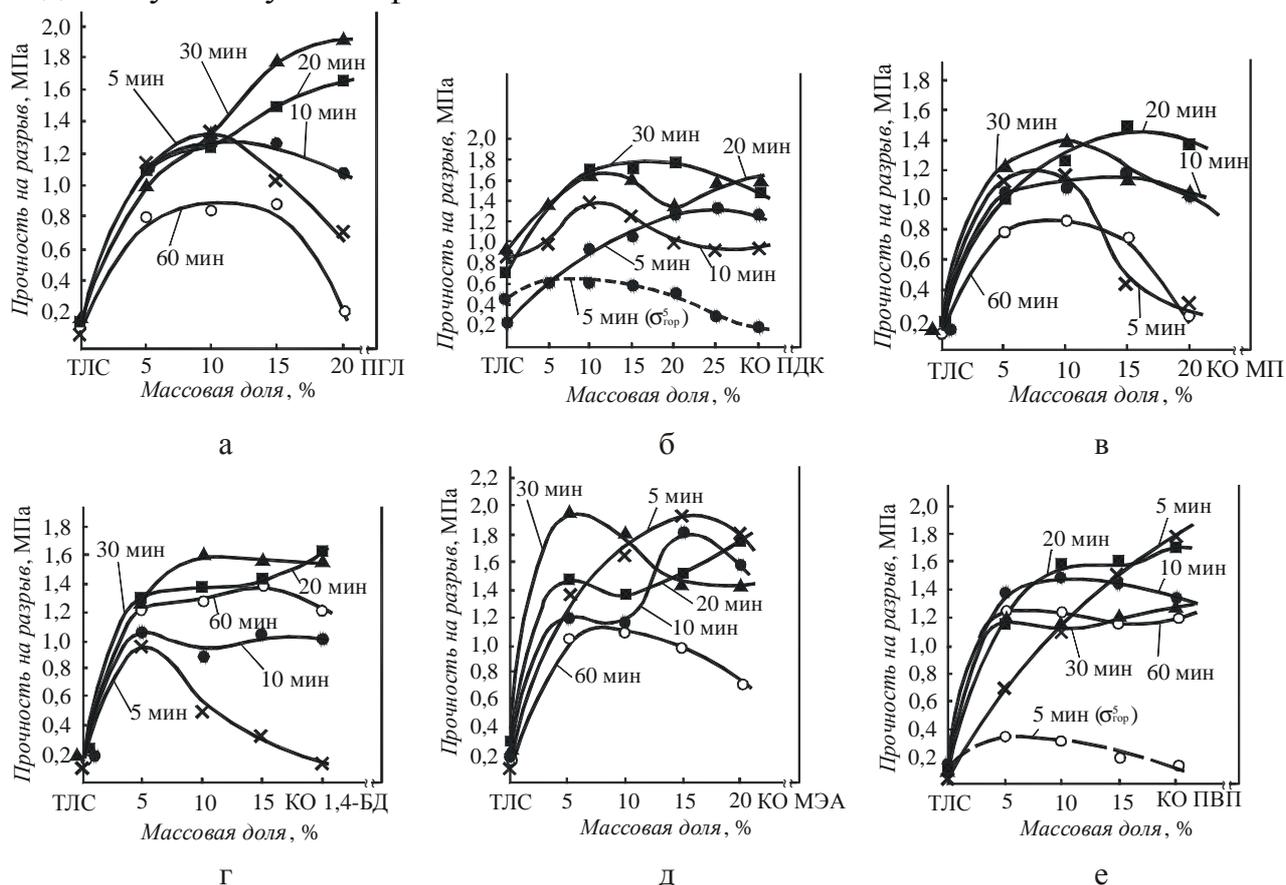


Рис. 8. Изотермы прочности образцов смесей стержневых систем ТЛС – ПГЛ (а), ТЛС – КО ПДК (б), ТЛС – КО МП (в), ТЛС – КО 1,4-БД (г), ТЛС – КО МЭА (д), ТЛС–КО ПВП (е). Массовая доля связующих в составах смесей — 5 %

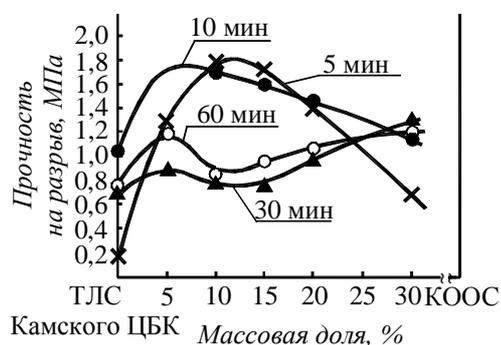


Рис. 9. Изотермы прочности на разрыв образцов стержней на основе модифицированных ТЛС Камского ЦБК

стержневых систем ТЛС – КООС. Например, результаты модифицирования ТЛС Камского ЦБК (рис. 9) показывают, что при оптимальном содержании модификатора 12—17 % прочность 5-минутных образцов возрастает почти в 10 раз. Дифференциально-термическими и гравиметрическими исследованиями определены интервалы температур поликонденсации и деструкции исходных и модифицированных ТЛС. Показано, что эти процессы у модифицированных лигносульфонатов протекают более глубоко. На Камском ЦБК осуществлены промышленные выработки модифицированных лигносульфонатов — связующего МЛС (ТУ 13-15-01—86) и проведены его производственные испытания в литейных цехах ряда машиностроительных заводов. Все полученные отзывы на новый связующий материал положительные. Кроме жидкого МЛС изготовлены промышленные пробы исходных и модифицированных ТЛС в виде порошка. Выпуск такого МЛС открывает новые возможности его применения. Проведены также исследования и соответствующая организационная работа по производству связующего и на Выборгском ЦБК. Разработаны новые ТУ 13–0281036-21—91, в соответствии с которыми связующее МЛС может выпускаться двух марок. Его можно приготовить и в условиях заводов-потребителей перемешиванием исходных ТЛС и модификатора КООС в объёмном соотношении 7:1.

Связующее МЛС характеризуется повышенной полярностью, поэтому возникает проблема отделения стержней от литейной оснастки. Уменьшить адгезионное взаимодействие можно разными способами: модифицированием литейной оснастки, гидрофобизацией связующего МЛС, уменьшением полярности стержневых смесей с помощью добавок различных веществ.

Для модифицирования литейной оснастки разработаны разделительные покрытия на основе побочного продукта ректификации таллового масла и отхода производства ланолина, а также соапстока и неомыляемых углеводов. Они позволяют увеличить количество съёмов стержней из оснастки в 5—10 раз.

Гидрофобизация МЛС привела к созданию принципиально нового вида связующих. В качестве гидрофобных веществ использовали гудрон от дистилляции жирных кислот саломассы для стеарина и талловый пек. Разработана технология их ввода в лигносульфонаты: при интенсивном перемешивании (не менее  $1000 \text{ мин}^{-1}$ ) в течение 10—15 мин и температуре 70—90 °С. Вязкость связующих этого вида превосходит вязкость обычного МЛС в 10—15 раз. Гидрофобизованные МЛС обеспечивают смесям практически неограниченную формуемость.

Представлены также результаты исследования влияния на полярность МЛС-содержащих смесей различных водопоглощающих веществ: обожженного дунита и термолита. Их применение дало возможность в несколько раз увеличить съём стержней и разработать рецептуры смесей с мокрым кварцевым песком.

В диссертации приведены также исследования по разработке клеевых композиций на основе связующего МЛС с применением в его составе модификаторов, как уже упомянутых выше, так и новых. Показано, что при использовании вместо бентонитовой глины продукта пылеуноса при обжиге кускового шамота прочность клеевого соединения увеличивается в 2,1—2,7 раза.

Важным моментом в разработке клеевых композиций является использование негигроскопичных модификаторов ТЛС. Поиск таких модификаторов проводили среди соединений, в молекулах которых полярные группы заблокированы атомом хлора. К такому типу модификаторов принадлежат: кубовые безводного этиленхлоргидрина и  $\beta$ -хлорэтилтриметиламмоний хлорид. Разработанные клеи превосходят по своим свойствам все известные и выгодно отличаются от них тем, что в процессе длительного хранения склеенных стержней, прочность клеевого соединения не уменьшается, а возрастает до 1,5—2,2 МПа.

**Часть II. Связующие и стержневые смеси для нагреваемой оснастки.** Связующее МЛС сообщает стержням недостаточно высокую манипуляторную прочность в горячем состоянии. Повысить уровень этого свойства можно сочетанием МЛС с разными синтетическими смолами: КФ-МТ, фенолоспиртами (ФС) (рис. 10).

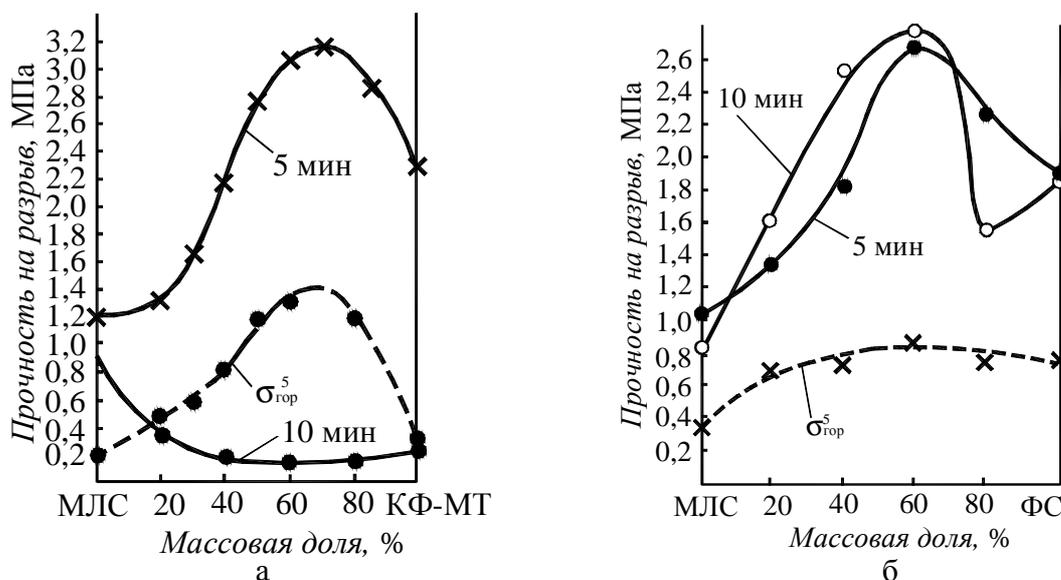


Рис. 10. Зависимость прочности образцов стержней, отверждённых при температуре  $250 \pm 10$  °С, от внутреннего соотношения связующих в композиции МЛС – КФ-МТ (4 %) (а) и МЛС – ФС (3 %) (б)

В изученной стержневой системе МЛС – КФ-МТ имеет место повышение “горячей” прочности стержней в 5—7 раз, в системе МЛС – ФС в 2—3 раза. На их основе разработаны рецептуры в которых содержание токсичных КФ-МТ и ФС уменьшено на 40—45 % по сравнению с известными смесями.

Для повышения реакционной способности связующего МЛС проведены исследования по поиску веществ, способных катализировать процессы поликонденсации лигносульфонатов. Оказалось, что наибольший эффект дают кислые отходы, содержащие серную кислоту. Сочетание таких кислых отходов со связующим МЛС обра-

зует принципиально новый вид товарных лигносульфонатов — кислые модифицированные лигносульфонаты (КМЛС). Исследовали возможность использования в качестве катализаторов горячего отверждения МЛС сернокислотных отходов различных производств: монохлоруксусной кислоты (КО МХУК), хлоранила (КО ХА), монохлорамина (КО МХА), винилхлорида (КО ВХ) и др. Для нахождения оптимальных соотношений между ТЛС, модификатором КООС и катализатором КО МХУК изучены физико-механические свойства смесей внутренних разрезов стержневой системы ТЛС – КООС – КО МХУК (рис. 11). На основании анализа свойств смесей этих разрезов определены оптимальные составы связующего КМЛС: 70—80 % ТЛС и 20—30 % комплексной добавки (30 % КООС + 70 % КО МХУК).

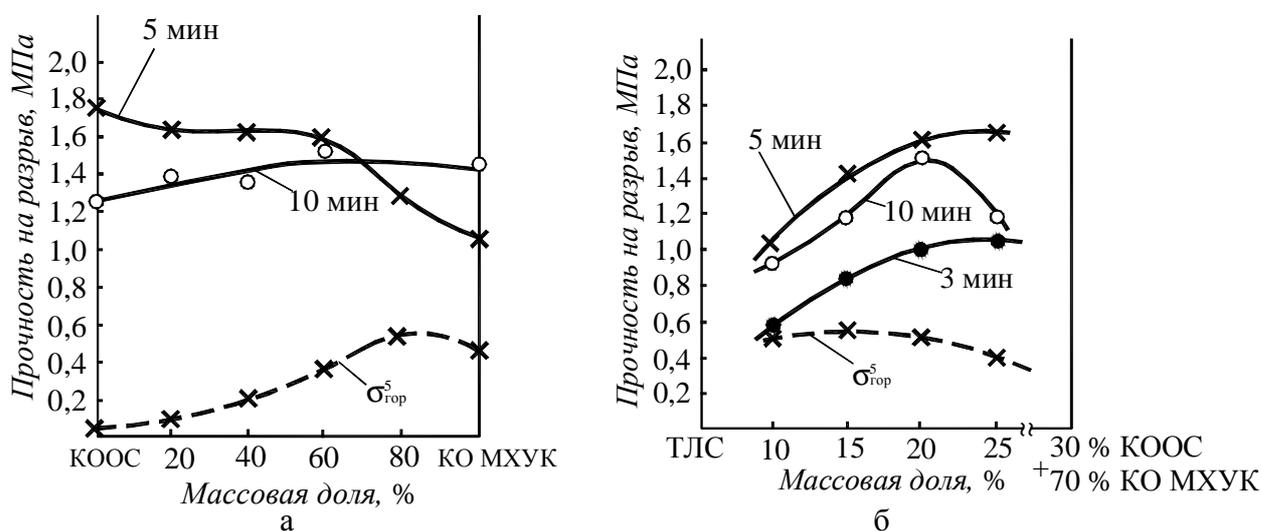


Рис. 11. Изотермы прочности образцов стержней из смесей на основе связующих состава 80 % ТЛС + 20 % (КООС – КО МХУК) = 5 % (а) и разреза ТЛС ® ( 30 % КООС + 70 % КО МХУК) (б), отвержденных при температуре 250±10 °С

В отличие от МЛС новое связующее КМЛС обеспечивает стержням повышение прочности в горячем состоянии до 0,5 МПа. Оптимальные составы КМЛС испытаны на изменение вязкости от времени хранения в течение 5—6 мес. Показано, что существование определенных периодов увеличения вязкости кислых МЛС связано со структурными изменениями мицелл лигносульфонатов, что подтверждает их принадлежность к лиофильным полукolloидам (рис. 12).

Связующее КМЛС имеет кислую среду (рН 1,2—1,6), поэтому одновременно является и катализатором теплового отверждения фенолоспиртов. Из рис. 13 видно, что разработанная связующая композиция 85 % КМЛС + 15 % ФС сообщает стержням “горячую” прочность более чем в 1,5 раза выше, чем известная композиция в виде раствора мочевины в фенолоспиртах. Это свидетельствует о том, что связующее КМЛС – ФС более эффективно, чем фенолоспирты.

По аналогии с КО МХУК изучено влияние катализатора КО ХА в связующей композиции КМЛС – ФС на прочность стержней (рис. 14). Исследованные смеси отличались плотностью катализатора в составе КМЛС. Связующая композиция КМЛС – ФС с ката-

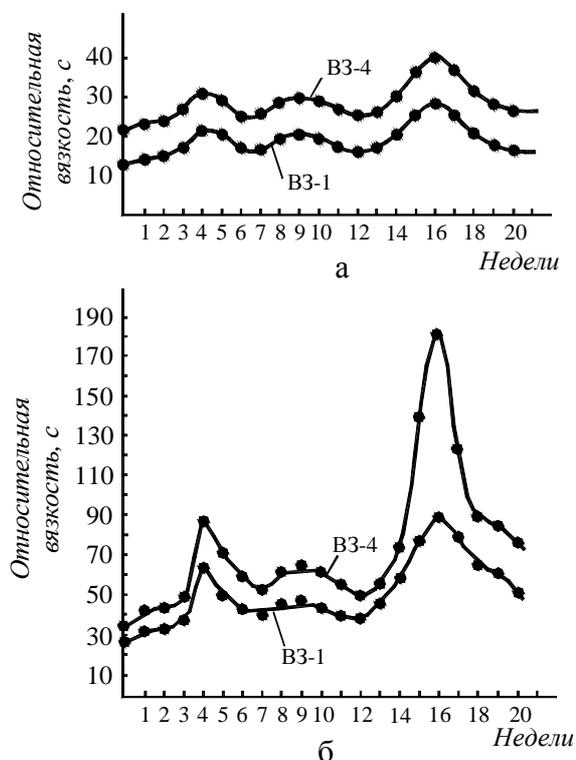


Рис. 12. Зависимость относительной вязкости связующего КМЛС с рН 1,2 (а) и рН 1,6 (б) от времени его хранения в обычных условиях

лизатором КО ХА плотностью  $1,16 \text{ г/см}^3$  в сравнении с КО МХУК увеличивает прочность стержней в горячем состоянии в 1,3 раза.

Эффективность действия КО МХА во многом аналогична рассмотренным выше катализаторам: прочность 5-минутных образцов в холодном состоянии одинакова — 2,38 МПа, а горячая прочность находится в тех же пределах: 0,6 — 0,7 МПа (рис. 13 и 15). Разработаны рецептуры смесей, которые по сравнению с известными аналогами содержат наименьшее количество токсичных фенолоспиртов (0,50—0,75 %).

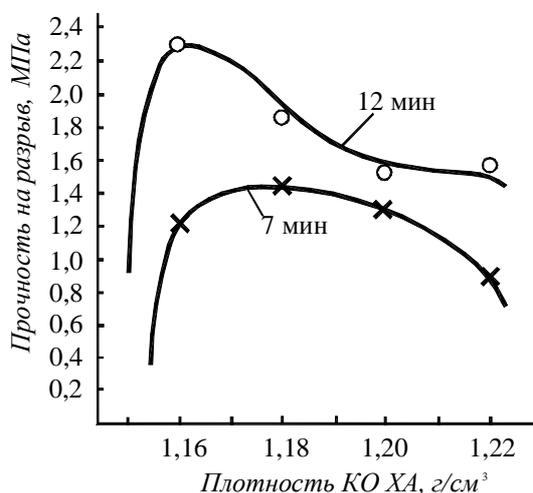


Рис. 14. Зависимость прочности стержней на разрыв от плотности раствора КО ХА в составе связующей композиции 85 % КМЛС + 15 % ФС = 4 %

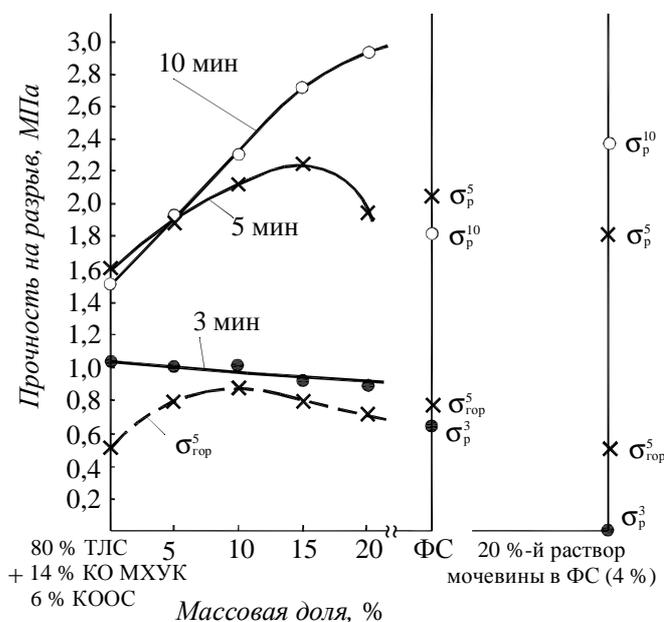


Рис. 13. Кривые прочности на разрыв стандартных стержней из смесей на основе КМЛС – ФС (5 %) и раствора мочевины в фенолоспиртах

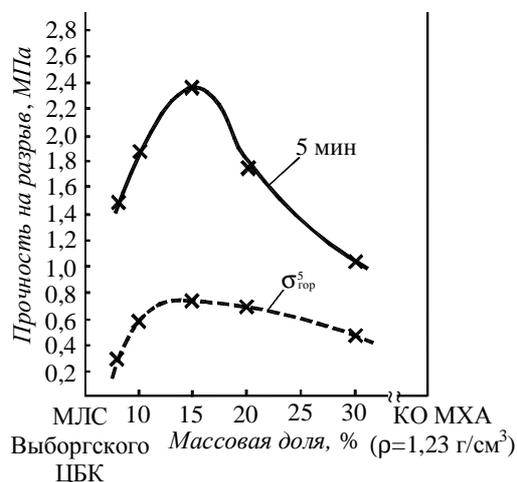


Рис. 15. Зависимость прочности стержней на разрыв от состава связующей композиции 85 % (МЛС – КО МХА) + 15 % ФС = 3,8 %

Целью дальнейших исследований явилось создание рецептур малотоксичных стержневых смесей горячего отверждения нового поколения, не содержащих смол. Связующее МЛС для этой технологии должно иметь низкую вязкость 25—60 с (по ВЗ-4). Поэтому были проведены исследования по влиянию воды в связующем МЛС на технологические и физико-механические свойства смесей. Разбавление МЛС водой не привело к падению прочности стержней, однако она оставалась на низком уровне. В результате многочисленных экспериментов найден эффективный комплекс технологических добавок: маршалит – борная кислота – железный сурик, позволивший повысить прочность стержней на разрыв до 1,6—1,8 МПа (рис. 16) при предельном содержании в смесях  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (0,4—0,5 %). Однако такая прочность недостаточна для стержней сложной конфигурации. Кроме того необходимо улучшить технологические свойства смесей: повысить текучесть, увеличить живучесть, уменьшить гигроскопичность. Для этой цели добавки растворов УСК-1 и КО в керосине оказались очень эффективными.

Из рис. 17 видно, что при содержании в смеси 0,3 % раствора КО в керосине 10- и 15-минутные изотермы достигают высокой прочности — 2,4—2,5 МПа. Стержни, изготовленные из этих смесей, имеют горячую прочность на уровне смоляных, что позволяет вести их отверждение в одинаковом режиме. Разработанным смесям горячего отверждения нет близких аналогов, они являются лучшими по экологическим характеристикам.

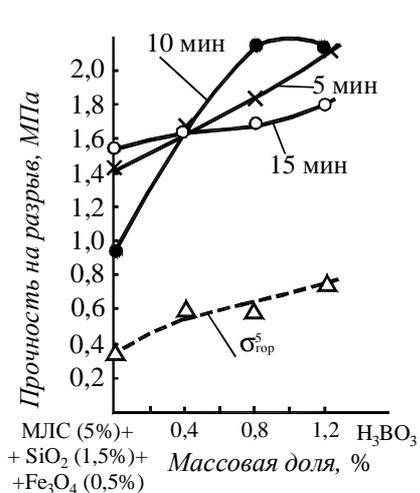


Рис. 16. Влияние комплекса добавок  $\text{SiO}_2$  –  $\text{H}_3\text{BO}_3$  –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  на свойства смесей с МЛС

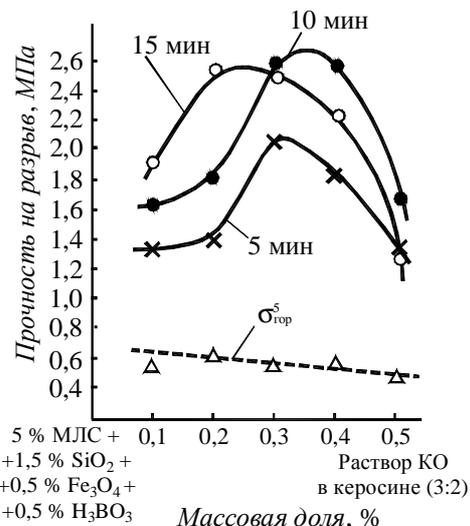


Рис. 17. Влияние раствора КО в керосине на свойства смесей с МЛС и комплексом добавок  $\text{SiO}_2$  –  $\text{H}_3\text{BO}_3$  –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

**Часть III. Связующие композиции и смеси для холодной оснастки.** Одним из направлений ресурсосбережения в литейном производстве является применение холоднотвердеющих смесей (ХТС). Наиболее доступными и дешёвыми связующими материалами для ХТС являются карбамидные и карбамидно-фурановые смолы. Прочность стержней на их основе во многом зависит от применяемого катализатора отверждения. Однако набор известных катализаторов очень ограничен. Поэтому одно из важнейших направлений исследований в области ХТС — разработка новых эффективных катализаторных систем. В качестве основы таких катализаторов холод-

ного отверждения карбамидных смол использовали малотоксичную алюмохромфосфатную связку (АХФС). Был проведён поиск сочетающихся с ней кислых компонентов среди индивидуальных веществ и отходов различных химических производств. Изучено влияние на прочность образцов ХТС различных соотношений между смолой КФ-Ж и катализатором отверждения АХФС –  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , а также между компонентами самого отвердителя. Наилучший эффект достигается от применения катализатора, состоящего из 90 % АХФС и 10 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . С этим отвердителем оптимальные свойства характерны для связующей композиции, содержащей 60 % КФ-Ж. По данным внутренних разрезов построены ортогональные проекции поверхностей прочности на сжатие стержневой системы КФ-Ж – АХФС –  $\text{H}_3\text{PO}_4$  для стандартных образцов, отверждённых на воздухе в течение 30 мин, 4 и 24 ч. Свойства ХТС этой системы нестабильны.

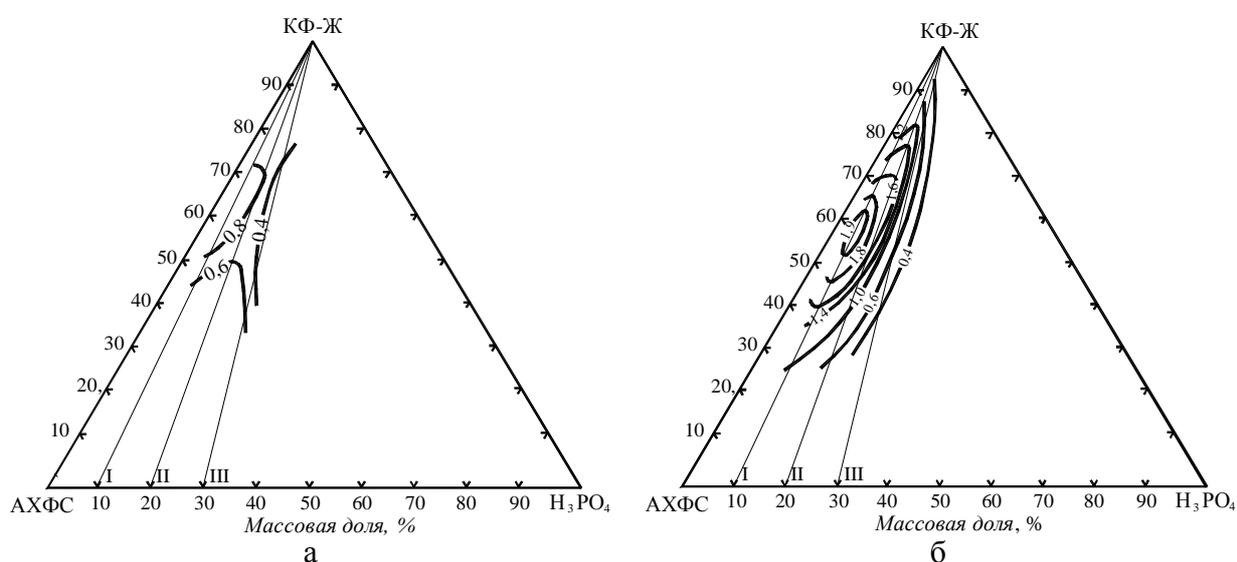


Рис. 18. Ортогональные проекции поверхностей прочности стандартных образцов ХТС стержневой системы КФ-Ж – АХФС –  $\text{H}_3\text{PO}_4$  на треугольник составов, отвержденных на воздухе в течение 30 мин (а) и 24 ч (б). Общее содержание связующей композиции в системе — 3 %

Из рис. 18 видно, что прочность образцов с 30-минутным и 24-часовым отверждением резко падает с увеличением содержания в них  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , что свидетельствует о её разупрочняющем влиянии на ХТС. Показано, что разработанная связующая композиция обеспечивает образцам ХТС низкую осыпаемость (0,15 %) и увеличивает их термостойкость.

Для придания смесям стабильности технологических и физико-механических свойств в смолу вводили модификаторы: кубовые остатки от производства спиртов (КОС) и кубовые остатки из выпарного куба в виде маточного раствора (МР).

Составы модифицированной смолы КФ-Ж – КОС – МР (КФ-Ж\*) получали простым смешиванием ее ингредиентов в обычных условиях. Процентное соотношение между КФ-Ж\* и катализатором отверждения 90 % АХФС + 10 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (АХФС\*) не менялось и составляло соответственно 60 и 40 %. Общее содержание связующей композиции КФ-Ж\* — АХФС\* в стержневой системе — 3,0 %.

Для исследований брали 90, 80 и 70 % смолы и соответственно 10, 20 и 30 % указанной выше модифицирующей добавки МР – КОС.

С целью нахождения оптимальных соотношений между смолой КФ-Ж и ингредиентами модифицирующей комплексной добавки МР – КОС при постоянном отношении между модифицированной смолой (КФ-Ж\*) и катализатором отверждения (АХФС\*) изучены три внутренних разреза, по данным которых построены ортогональные проекции поверхностей прочности на треугольник составов КФ-Ж – МР – КОС для стандартных образцов ХТС, отверждённых на воздухе в течение 4 и 24 ч (рис. 19).

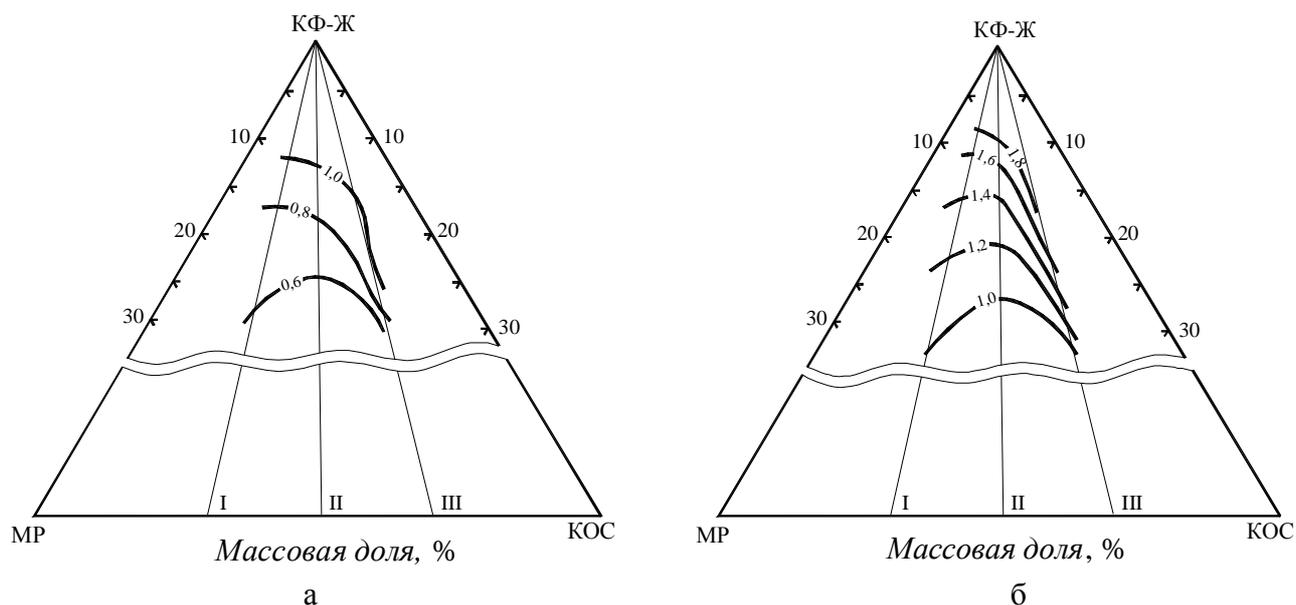


Рис. 19. Ортогональные проекции поверхностей прочности стандартных образцов ХТС со связующей композицией 60 % КФ-Ж\* + 40 % АХФС\* на треугольник составов КФ-Ж – МР – КОС, отвержденных на воздухе в течение 4 ч (а) и 24 ч (б)

На основе анализа этих поверхностей прочности показано, что наилучший эффект стабилизации свойств ХТС достигается от применения модифицирующей добавки, состоящей из 50 % МР и 50 % КОС. Количество этой добавки в составе смолы КФ-Ж не должно превышать 10 %. Модифицирование смолы происходит за счёт реакции этерификации метилольных групп олигомеров смолы молекулами спиртов, содержащих в КОС и МР. Это приводит к стабилизации конденсационных процессов карбамидной смолы.

Кроме индивидуальных веществ в составе комплексных отвердителей на основе АХФС использовали отход гальванического производства от ванн хромирования (ОГПХ). Содержание связующей композиции КФ-Ж – АХФС – ОГПХ в составах ХТС составляла 4 %. Катализатор АХФС – ОГПХ заметно повышает прочность образцов ХТС на начальных этапах их отверждения (рис. 20). Это связано с тем, что отверждение олигомеров смолы идет не только за счет конденсации метилольных групп, но и через механизм их окисления до карбоксильных групп хромовым ангидридом, содержащимся в ОГПХ. Кроме него в качестве ингредиента АХФС-содержащих комплексных отвердителей исследованы также кислые отходы других химических производств: монохлорамина, монохлоруксусной кислоты, винилхлорида, хлоранила и алюмохлорида.

Разработаны также эффективные катализаторы отверждения и для ХТС на основе карбамидно-фурановых смол (БС-40 и КФ-90). Из ряда исследованных катализаторных систем типа АХФС – кислый отход, “работающим” оказался лишь катализатор, состоящий из 70 % КО МХА и 30 % АХФС (рис. 21). Это значит, что АХФС не может быть основой для катализаторов отверждения карбамидно-фурановых смол. Поэтому далее исследовали каталитическое действие одного исходного КО МХА. Результаты исследований ХТС на основе связующей композиции 80 % БС-40 + 20 % КО МХА = 2,5 % приведены на ординате рис. 22.

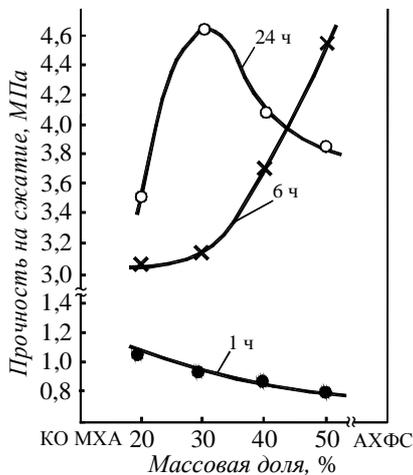


Рис. 21. Изотермы прочности на сжатие стандартных образцов ХТС на основе связующей композиции 80 % БС-40 + 20 % (КО МХА – АХФС) = 2,5 %

Образцы ХТС после 24 ч выдержки на воздухе разупрочняются и имеют прочность даже меньше, чем 4-часовые. Это свидетельствует о том, что катализатор КО МХА “работает” очень жёстко. Для снижения кислотной активности КО МХА смолу БС-40 модифицировали кубовым остатком периодической дистилляции капролактама (КО ПДК). Наилучшие показатели ХТС получены при содержании в смоле 2,0 % модификатора. Добавка этого количества КО ПДК делает смолу щелочной, повышая её рН от 6,4 до 8,7. Прочности всех образцов возросли в 1,4—2,8 раза. Расход холоднотвердеющей связующей композиции БС-40(КО ПДК) – КО МХА в сравнении с известной БС-40 –  $\text{H}_3\text{PO}_4$  сокращается на 17 %.

Модификатор КО ПДК увеличивает срок хранения смолы БС-40, как минимум в 2 раза (рис. 23). Модифицированная смола БС-40 и после года хранения сообщает стер-

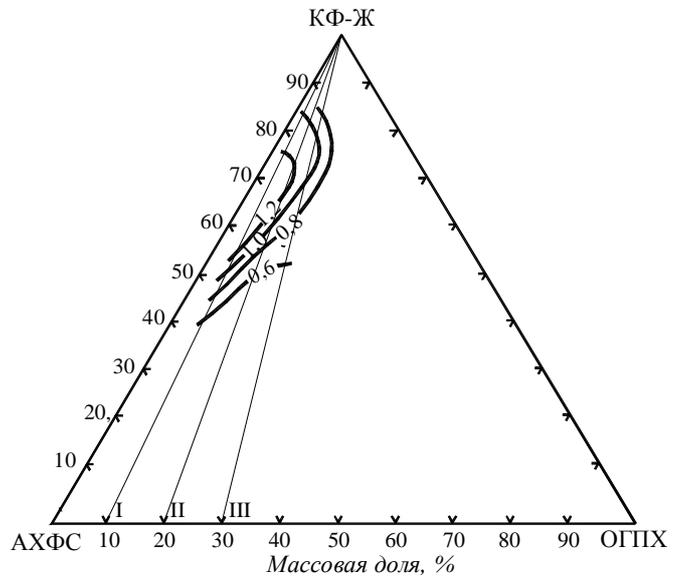


Рис. 20. Ортогональная проекция поверхности прочности образцов ХТС стержневой системы КФ-Ж – АХФС – ОГПХ на треугольник составов, отвержденных на воздухе в течение 1 ч. Содержание связующей композиции — 4 %

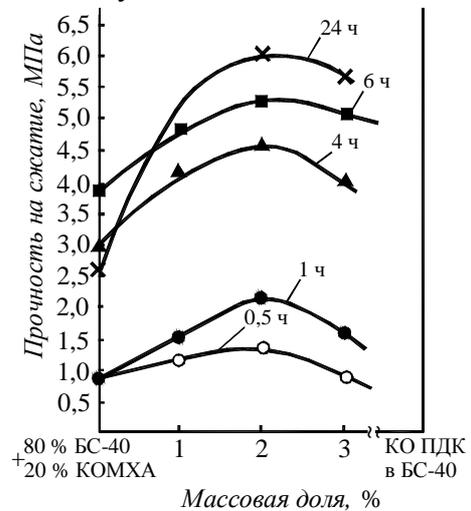


Рис. 22. Влияние количества модификатора КО ПДК в составе смолы на прочностные свойства ХТС

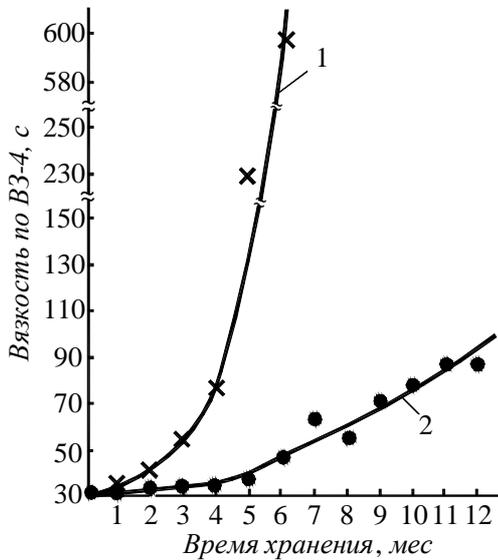


Рис. 23. Зависимость вязкости смолы БС-40 от времени её хранения:

- 1 — немодифицированной;  
2 — модифицированной 2 % КО ПДК

4, 6 и 24 ч. На основе анализа поверхностей прочности (рис. 24) определён оптимальный состав связующей композиции: 70 % МЛС + 30 % ОГПХ = 7 % от песка.

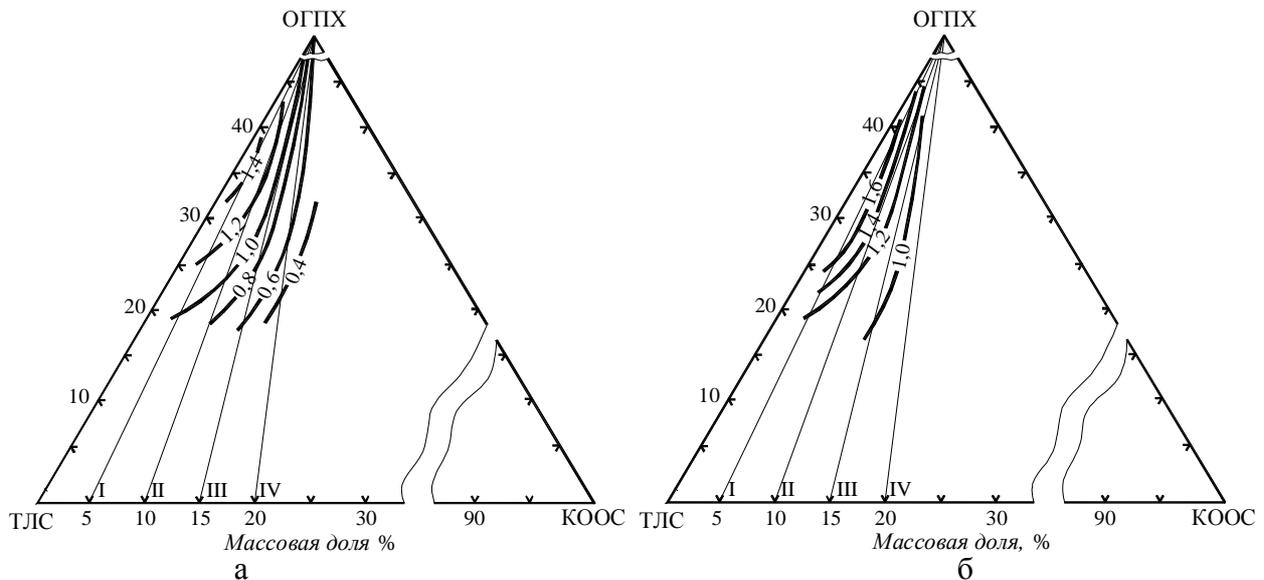


Рис. 24. Ортогональные проекции поверхностей прочности стандартных образцов ХТС стержневой системы ТЛС – КООС – ОГПХ, отвержденных на воздухе в течение 4 ч (а) и 6 ч (б)

Связующее МЛС может содержать не более 10 % КООС. Показано, что под действием хромового ангидрида, содержащегося в отвердителе, гидроксильные группы лигносульфонатов окисляются до альдегидных, карбонильных и карбоксильных групп. В условиях кислой среды с участием этих групп протекают реакции полимеризации и поликонденсации молекул лигносульфонатов с образованием сетчатой структуры полимера. Окисление МЛС может протекать также с образованием радикалов и карбокатионов, которые инициируют соответствующие реакции полимеризации лигносульфонатов. Связующая композиция МЛС – ОГПХ отверждается в присутствии соката-

жням те же прочностные свойства, что и свежеприготовленная. Исследования показали, что КО ПДК и для смолы КФ-90 является эффективным модификатором. Близких аналогов такому техническому решению нет.

Разработана также сыпучая ХТС на основе модифицированных лигносульфонатов — связующего МЛС. Для уменьшения токсичности смеси вместо  $\text{CrO}_3$  в качестве отвердителя лигносульфонатов использовали ОГПХ. Для определения оптимальных соотношений между компонентами связующей композиции исследованы внутренние разрезы, по данным которых построены ортогональные проекции поверхностей прочности стержневой системы ТЛС – КООС – ОГПХ для стандартных образцов, отверждённых на воздухе в течение

лизатора — строительного гипса, эффективным заменителем которого может быть алюмохлорид (АХ), представляющий собой водный раствор основных хлоридов алюминия. Наилучшие показатели получены при использовании в составах ХТС комплексного отвердителя 80 % ОГПХ + 20 % АХ = 2,8 %. Алюмохлорид выступает в роли кислоты Льюиса, катализируя катионную полимеризацию молекул лигносульфонатов по карбонильным группам. При совместном введении в МЛС алюмохлорида и ОГПХ достигается качественно новый и существенно положительный эффект. Разработанные технические решения не имеют близких аналогов.

**Часть IV. Токсикологическая характеристика связующих МЛС и КМЛС. Санитарно-гигиеническая оценка стержневых смесей на их основе.** В качестве экспериментальной модели были использованы белые крысы-самки. Первой опытной группе животных внутрижелудочно вводилось МЛС в дозе 10 г/кг трёхкратно с одночасовым интервалом. Второй группе вводилось КМЛС в виде 80 %-го раствора в той же дозе. За животными велось наблюдение в течение двух недель. Гибель животных в опытных группах не зарегистрирована.

С целью выявления токсических свойств МЛС и КМЛС при длительном поступлении в организм был проведён подострый эксперимент в течение 2,5 мес. Связующие материалы вводились ежедневно: МЛС в дозе 5 г/кг, КМЛС в виде 30 %-го раствора в дозе 3 г/кг. Физиологические, биохимические и клинические показатели состояния организма белых крыс определялись до начала затравки (фоновые показатели), в середине эксперимента и после окончания восстановительного периода. Статистически достоверных изменений определяемых показателей у животных обеих опытных групп, по сравнению с контрольной, не отмечалось (табл. 1).

На основании проведённых исследований литейные связующие МЛС и КМЛС по параметрам острой токсичности относятся к 4-му классу малоопасных веществ.

Определение состава токсичных веществ, выделяющихся на основных технологических стадиях производства стержней проводили по стандартизованным методикам, утверждённым Минздравом России. Условную токсичность разработанных смесей на основе МЛС и КМЛС сравнивали с токсичностью широко применяемых смесей: для тепловой конвективной сушки — на основе КО – ТЛС; для нагреваемой оснастки — на основе фенолоспиртов.

Результаты исследований показывают, что замена композиции КО – ТЛС на связующее МЛС уменьшает удельные газовыделения токсичных веществ на стадиях: *отверждения* — формальдегида в 90—260 раз; фурфурола в 12—13 раз; *термодеструкции* — оксида углерода в 4—9 раз; предельных углеводородов в 5—6 раз (табл. 2).

Средняя условная токсичность связующего МЛС в 7 раз меньше токсичности связующей композиции ТЛС – КО.

Установлено, что замена в смесях большей части фенолоспиртов на связующее КМЛС уменьшает удельные газовыделения токсичных веществ на стадиях: *смесеприготовления* — формальдегида в 1,6 раза; фенола — в 1,4—2,4 раза; метанола — в 7 раз;

**Физиологические, биохимические и клинические показатели состояния организма белых крыс  
при внутривенных введениях МЛС**

Наименование показателей	Фоновые показатели		Середина эксперимента		Конец восстановительного периода	
	опыт	контроль	опыт	контроль	опыт	контроль
Физиологические: утомляемость, с суммационно-пороговый показатель (СП), В	21,3±0,9	21,4±0,4	26,3±0,2	25,1±0,2	15,2±0,3	15,4±0,3
	7,6±0,1	7,5±0,2	7,0±0,2	7,1±0,2	6,8±0,1	6,6±0,1
Биохимические: общий белок, г/л аспартаминамтрансминаза, мкмоль/л мочевина, ммоль/л холестерин, ммоль/л	7,11±0,07	7,12±0,04	7,14±0,09	7,13±0,09	7,16±0,12	7,15±0,09
	0,88±0,02	0,85±0,02	0,91±0,03	0,89±0,01	0,95±0,02	0,94±0,02
	7,70±0,05	7,80±0,05	—	—	7,57±0,11	7,58±0,11
	—	—	76,43±0,76	77,78±4,74	—	—
Клинические: гемоглобин, г/л количество эритроцитов, млн/мм <sup>3</sup> количество лейкоцитов, тыс/мм <sup>3</sup> сегментоядерные, % эозинофилы, % лимфоциты, % моноциты, %	—	—	11,2±0,1	10,9±0,1	11,4±0,3	11,6±0,1
	—	—	4,8±0,3	4,6±0,1	4,5±0,1	4,6±0,09
	—	—	6971±327,9	7138±332,1	7685±449,1	7456,2±440,9
	17,6±2,1	16,4±2,2	—	—	17,6±2,1	16,4±2,2
	0,6±0,4	0,2±0,2	—	—	0,6±0,4	0,2±0,2
	83,6±1,7	83,4±2,7	—	—	83,6±1,7	83,4±2,7
—	—	—	—	—	—	

**Удельные газовыделения токсичных веществ из сравниваемых смесей на основных стадиях производства стержней в традиционной технологии**

Токсичные вещества, ПДК <sub>р.з.</sub> , мг/м <sup>3</sup>	Удельные газовыделения токсичных веществ смесей, мг/кг на основе связующего				
	МЛС			ТЛС – КО	
	Смесе-приго-товление	Отверждение при температуре 250 °С	Термодеструкция при температуре 1000 °С	Отверждение при температуре 250 °С	Термодеструкция при температуре 1000 °С
Формальдегид (0,5)	0,004	0,08	—	20,9	—
Фенол (0,3)	0,02	6,8	1,1	—	—
Метанол (5,0)	0,04	7,0	—	—	—
<i>n</i> -Бутанол (10,0)	0,025	5,9	—	—	—
Бензол (5,0)	0,015	—	—	—	—
Сернистый ангидрид (10,0)	—	8,9	254,0	—	—
1,4-Бутандиол (500,0)	—	258,0	—	—	—
Аммиак (20,0)	—	6,2	56,0	—	—
Ацетон (200,0)	—	—	—	—	—
Цианиды (0,3)	—	—	—	—	—
Оксид углерода (II) (20,0)	—	—	1020,0	—	9810,0
Фурфурол (10,0)	—	0,45	—	6,1	—
Толуол (50,0)	—	—	6,8	—	—
Угледородороды (300,0)	—	—	294,0	123,0	1796,0
Акролеин (0,2)	—	—	—	27,7	—

*отверждения* — формальдегида в 2,5—5 раз; фенола в 5 раз; *термодеструкции* — фенола в 50—60 раз; аммиака в 60—160 раз.

Средняя величина условной токсичности связующего КМЛС в 6 раз меньше токсичности фенолоспиртов.

**Часть V. Внедрение разработанных стержневых смесей.** С разработкой малотоксичных связующих МЛС и КМЛС стало возможным создание новых ресурсосберегающих технологий изготовления стержней, позволяющих полностью исключить или значительно снизить содержание токсичных крепителей в рецептурах смесей теплового и горячего отверждения. Такие технологии были внедрены на ряде машиностроительных заводов:

1. *Белоцерковский завод сельскохозяйственного машиностроения.* До внедрения связующего МЛС в цехе серого чугуна этого завода стержни изготавливались на основе комплексного связующего ТЛС – 4ГУ. По действующему на заводе техпроцессу массивные стержни отверждались в вертикально-замкнутом газовом сушиле при 230—250 °С в течение 2 оборотов. Те же стержни, изготовленные из смеси на основе связующего МЛС отверждались за 1 оборот. После заливки металлом стержни хорошо выбивались из отливок. Контроль качества отливок показал, что дефектов по причине стержней нет.

2. *Кировоградский ЧЛЗ.* Изготовление значительной части номенклатуры стержней на этом заводе осуществлялось ручной и машинной формовкой из смесей на основе ТЛС – КО. Стержни проходили двойной или тройной цикл сушки. Все стержни, изготовленные по разработанной рецептуре на основе МЛС, отверждались в заводских условиях в течение 1-го цикла. Качество готовых стержней, выбиваемость их после заливки, трудоёмкость на всех операциях, а также качество готовых отливок удовлетворяло требованиям заводской технологии.

3. *Харьковский тракторный завод.* Высокая связующая способность связующего МЛС и его хорошая сочетаемость с УСК-1 позволили разработать смесь с содержанием крепителя УСК-1 в 1,5—2,0 раза меньшим, чем в заводской рецептуре. Стержни и литьё отвечали требованиям литейной технологии. В СЛЦ внедрена также и технология изготовления стержней в нагреваемой оснастке из смесей на основе связующего КМЛС.

4. *Запорожский автомобильный завод.* Разработанная рецептура смеси на основе МЛС внедрена в ЛЦ № 2. Получены следующие результаты: сокращено время приготовления состава в 1,6—1,8 раза, обеспечены хорошие технологические и прочностные показатели смеси и стержней, снижен брак литья по трещинам, уменьшена трудоёмкость выбивки стержней из отливок “Картер”.

5. *Ярославский моторный завод.* Внедрение связующего МЛС обеспечило: снижение в составах смесей токсичного крепителя КО на 30 %, снижение газотворной способности стержней, уменьшение трудоёмкости выбивки стержней из отливок, улучшение экологических показателей в литейных цехах.

6. *Московский автомобильный завод им. И.А. Лихачёва.* В литейных цехах ЗИЛа часть стержней изготавливают по традиционной технологии из смесей на основе ТЛС – СКТ-10. Стержни из этой смеси отверждались в сушиле при 240 °С в течение 2 ч. Разработанные рецептуры смесей позволили уменьшить содержание в них крепителя СКТ-10 в 3—6 раз. Внедрение этих смесей позволило снизить температуру сушки до 180 °С, а время сушки стержней сократить примерно в 2 раза.

7. *Чебоксарский агрегатный завод.* Внедренные рецептуры стержневых смесей на основе связующих КМЛС позволили изготавливать стержни и отливки без брака и дефектов практически для всей номенклатуры ЧЛЦ.

Кроме упомянутых выше заводов, разработанные связующие МЛС и КМЛС прошли широкие производственные испытания на: ОАО “Ростсельмаш”, Целиноградском ЧЛЗ, Карагандинском заводе отопительного оборудования, Камышинском кузнечно-литейном заводе, ОАО “Запорожарматура”, Минском заводе отопительного оборудования, ОАО “Рыбинские моторы”, Минском тракторном заводе.

Годовой экономический эффект от внедрения технологий производства модификатора КООС и связующего МЛС составляет: 4,7 и 119,3 млн. руб соответственно; от внедрения связующего МЛС в литейном цехе с типовой мощностью 10000 т годного литья в год — 1,7 млн. руб.

### **Основные выводы по работе**

1. На основании анализа физико-механических и технологических свойств смесей изученных стержневых систем ТЛС – неорганическое (органическое) вещество сформулированы научные основы целенаправленного поиска модификаторов лигносульфонатов. Выделены основные критерии их выбора или создания, согласно которым в качестве модификаторов могут быть вещества:

— способные вступать в реакции катионного обмена с молекулами лигносульфонатов и переводить их в легко конденсирующуюся лигносульфовую кислоту;

— имеющие в своём составе два или три реакционных центра в виде активных функциональных групп;

— относящиеся к классу лактамов, вступающие в реакции полимеризации по этиленовым связям лигносульфонатов;

— относящиеся к классу лактонов, которые вступают в реакции полимеризации через разрыв сложно-эфирных связей;

— образующие многофункциональные соединения при тепловом отверждении стержней и вступающие затем в реакции поликонденсации с молекулами ТЛС;

— претерпевающие внутримолекулярные превращения с образованием непредельных соединений, которые могут вступать в реакции полимеризации с молекулами лигносульфонатов, имеющими этиленовые связи в виде группировок кониферилового альдегида или спирта.

2. В связи с тем, что модификаторы ТЛС среди индивидуальных неорганических и органических веществ, как правило, являются дефицитными и дорогостоящими, на

основе разработанных теоретических положений проведен поиск эффективных модификаторов среди отходов различных химических производств. Исследованы стержневые системы ТЛС - кубовые остатки органического синтеза (КООС). Для всех изученных стержневых систем построены изотермические кривые прочности и предложены химические версии упрочнения стержней, которые дополняют описанные выше элементы теории выбора модификаторов лигносульфонатов.

3. На основании исследований стержневых систем ТЛС – КООС показано, что кубовые остатки органического синтеза Новочеркасского завода синтетических продуктов обеспечивают лигносульфонатам более высокие связующие свойства, чем индивидуальные органические вещества. Разработана технология производства комплексного модификатора ТЛС, представляющего собой сложную смесь КООС. Эта технология дала возможность утилизировать в составе модификатора и другие малотоннажные отходы — отбракованное связующее СП-97 и отработанный раствор пирогаллола “А”, что позволило сократить затраты завода на их нейтрализацию и уничтожение. Производимый на НЗСП продукт является самым эффективным среди всех известных модификаторов ТЛС.

4. С целью выбора технических лигносульфонатов, как сырья для централизованного производства связующего МЛС, исследованы технологические и физико-механические свойства стержневых смесей на основе исходных концентратов ТЛС различных ЦБК. Установлено, что для модифицирования наиболее предпочтительны лигносульфонаты Камского и Выборгского ЦБК. Разработаны ТУ и осуществлено серийное производство связующего МЛС. Крупномасштабные производственные испытания на ряде машиностроительных заводов показали, что новое малотоксичное связующее МЛС удовлетворяет требованиям современного литейного производства. Произведены промышленные пробы модифицированных ТЛС в виде порошка и показано, что большинство свойств МЛС сохраняется после цикла сушка – растворение. Это открывает новые возможности их использования не только в литейном производстве, но и в других отраслях промышленности.

5. Разработаны элементы теории адгезии МЛС-содержащих стержневых смесей к литейной оснастке и предложены пути её уменьшения: модифицированием литейной оснастки, гидрофобизацией связующего, уменьшением полярности смесей с помощью различных добавок. В рамках первого направления разработаны эффективные разделительные покрытия, обеспечивающие уменьшение прилипаемости смесей к литейной оснастке. Второе направление привело к разработке принципиально нового вида связующих путём гидрофобизации МЛС. В качестве гидрофобизаторов использованы неполярные вещества: твёрдый гудрон от дистилляции жирных кислот саломассы для стеарина и таловый пек. Разработана технология их ввода в лигносульфонаты. Стержневые смеси с гидрофобизованным МЛС формуруются неограниченно. Третье направление связано с выявлением влияния добавок различных влагопоглощающих веществ на полярность МЛС-содержащих смесей:

— обожженного дунита, обеспечивающего увеличение количества съёмов стержней из оснастки в 5—10 раз;

— термолита, позволяющего использовать в составе смесей мокрый кварцевый песок и увеличить съём стержней из оснастки в 2—3 раза.

6. Разработаны эффективные клеевые композиции, сообщающие клеевому шву высокую прочность 1,8—2,4 МПа. В качестве модификаторов ТЛС использованы относительно негигроскопичные хлорсодержащие реагенты — кубовые безводного этиленхлоргидрина и  $\beta$ -хлорэтилтриметиламмоний хлорид. Предложен механизм химического взаимодействия, объясняющий уменьшение гигроскопичности лигносульфонатов. Показано, что разработанные клеи выгодно отличаются от всех известных составов тем, что колебания прочности клеевого соединения в течение трёх суток составляет всего лишь  $\pm 0,02$  МПа.

7. Для изготовления стержней в нагреваемой оснастке разработан принципиально новый вид лигносульфонатов — кислые модифицированные лигносульфонаты (КМЛС), получаемые путём совмещения связующего МЛС с кислыми отходами различных химических производств, содержащими серную кислоту. В результате изучения соответствующих стержневых систем разработаны оригинальные рецептуры стержневых смесей на основе связующего КМЛС и добавки фенолоспиртов. Из всех известных стержневых смесей эти рецептуры содержат наименьшее количество токсичных фенолоспиртов, но обеспечивают стержням «горячую» прочность более чем в 1,5 раза выше по сравнению с применяемой на многих заводах связующей композицией в виде раствора мочевины в фенолоспиртах. Для выявления возможности длительного хранения КМЛС они были подвергнуты испытанию на изменение вязкости в течение 5—6 мес. Впервые установлено существование определённых периодов увеличения вязкости кислых МЛС, что связано со структурными изменениями мицелл лигносульфонатов и подтверждает их принадлежность к лиофильным полукolloидам.

8. Впервые разработаны для технологии изготовления стержней в нагреваемой оснастке рецептуры стержневых составов на основе одного связующего МЛС, что было достигнуто благодаря созданию эффективного комплекса технологических добавок маршалит – борная кислота – железный сурик – раствор КО (УСК-1) в керосине, повышающих связующие свойства МЛС до уровня смол: прочность стержней в горячем состоянии 0,5—0,7 МПа, в холодном 2,0—2,8 МПа. Разработка подобных рецептур открывает перспективу создания нового поколения малотоксичных стержневых смесей горячего отверждения, решающих задачу совершенствования технико-экономических и санитарно-гигиенических показателей этой технологии.

9. Для карбамидных смол разработаны эффективные катализаторы холодного отверждения на основе сочетания АХФС с ортофосфорной кислотой, а также с кислыми отходами различных химических производств. Впервые построены поверхности прочности холоднотвердеющих стержневых систем, на основе которых решены многие практические вопросы, связанные с установлением оптимальных областей составов и режимов их отверждения. Дериватографические исследования показали,

что АХФС увеличивает термостойкость карбамидных смол, снижает содержание в них азотистой составляющей и тем самым уменьшает опасность образования дефектов — газовой пористости.

10. Из разработанных катализаторных систем типа АХФС – кислый отход пригодным для отверждения карбамидно-фурановых смол оказался лишь катализатор на основе кислого отхода от производства монохлорамина (КО МХА). Исследования каталитического действия одного КО МХА показали, что без АХФС он “работает” жестко, придавая ХТС нестабильные свойства. Для смягчения действия катализатора предложен эффективный модификатор карбамидно-фурановых смол — кубовый остаток периодической дистилляции капролактама (КО ПДК), повышающий их рН от 6,4 до 8,7 и выполняющий тем самым буферную роль АХФС. Показано, что КО ПДК позволяет увеличить срок хранения карбамидно-фурановых смол в 2—3 раза. Установлено, что модифицированная смола БС-40 и после года хранения имеет рабочую вязкость 90 с по ВЗ-4.

11. Разработаны сыпучие ХТС на основе связующего МЛС, в качестве отвердителя которого использован отход гальванического производства от ванн хромирования (ОГПХ). Показано, что связующая композиция МЛС – ОГПХ эффективно отверждается в присутствии сокатализатора – строительного гипса, или алюмохлорида, представляющего собой водный раствор основных хлоридов алюминия. Составы разработанных рецептур ХТС по свойствам впервые приближены к смоляным смесям: прочность образцов на сжатие через 1 ч составляет 0,4—0,5 МПа, через 24 ч — 1,8—3,0 МПа. Предложена версия химизма отверждения модифицированных лигносульфонатов соединениями шестивалентного хрома, объясняющая образование ТЛС-полимеров.

12. Проведена токсикологическая оценка разработанных связующих МЛС и КМЛС. Использован комплекс интегральных и специфических показателей, позволяющих всесторонне оценить состояние функций печени, почек, центральной нервной системы белых крыс. Показано, что по параметрам острой токсичности связующие МЛС и КМЛС относятся к 4-му классу малоопасных веществ. Связующее КМЛС обладает слабым кожно-раздражающим действием, МЛС — нет. Оба связующих аллергизирующего действия не оказывают.

13. Показано, что замена в традиционной технологии изготовления стержней композиции ТЛС – КО на связующее МЛС, а в технологии горячего отверждения большей части фенолоспиртов на связующее КМЛС, приводит к многократному уменьшению удельных газовыделений токсичных веществ на всех стадиях производства стержней.

На основании проведенных исследований Екатеринбургский институт охраны труда дал положительное заключение о малотоксичности связующих МЛС и КМЛС и рекомендовал их для широкого внедрения в литейном производстве.

**Список основных публикаций по теме диссертации:**

1. Евстифеев Е.Н. Модифицированные технические лигносульфонаты для изготовления стержней конвективной сушкой: Монография/ РГАСХМ ГОУ, 2003. — 230 с.
2. Евстифеев Е.Н. Малотоксичные смеси для изготовления стержней в нагреваемой и холодной оснастке: Монография/ РГАСХМ ГОУ, 2005. — 250 с.
3. Евстифеев Е.Н., Нестеров А.А., Гапонов В.Л. Модифицирование технических лигносульфонатов отходами органического синтеза // Известия вузов. Сев.-Кавказ. регион. Естеств. науки. Приложение. — 2006. — № 2. — С. 48—51.
4. Евстифеев Е.Н., Нестеров А.А., Гапонов В.Л. Исследование влияния добавок гидрофобных веществ к связующему МЛС на прилипаемость стержневых смесей к литейной оснастке // Известия вузов. Сев.-Кавказ. регион. Естеств. науки. Приложение. — 2006. — № 2. — С. 44—48.
5. Евстифеев Е.Н., Нестеров А.А. Исследование свойств жидких и порошкообразных модифицированных лигносульфонатов // Известия вузов. Сев.-Кавказ. регион. Естеств. науки. Приложение. — 2006. — № 4. — С. 43—48.
6. Евстифеев Е.Н., Нестеров А.А. Разработка кислых модифицированных лигносульфонатов для стержневых смесей горячего отверждения с минимальным содержанием токсичных фенолоспиртов // Известия вузов. Сев.-Кавказ. регион. Естеств. науки. Приложение. — 2006. — № 4. — С. 48—53.
7. Евстифеев Е.Н., Гапонов В.Л. Сравнительная оценка условной токсичности стержневых смесей с кислыми модифицированными лигносульфонатами со смесью на основе фенолоспиртов // Известия вузов. Сев.-Кавказ. регион. Естеств. науки. Приложение. — 2006. — № 4. — С. 77—81.
8. Евстифеев Е.Н., Савускан Т.Н. Исследование холоднотвердеющей стержневой системы КФ-Ж – АХФС –  $H_3PO_4$  // Известия вузов. Сев.-Кавказ. регион. Естеств. науки. Приложение. — 2006. — № 8. — С. 30—36.
9. Евстифеев Е.Н. Уменьшение вредных выбросов при внедрении связующего МЛС в литейном производстве ОАО “ХТЗ”//Безопасность жизнедеятельности. Охрана труда и окружающей среды: Межвуз. сб. науч. тр. Вып. 3/ РГАСХМ, Ростов н/Д, 1999. — С. 23—26.
10. Евстифеев Е.Н., Савускан Т.Н., Шаркова Т.В. и др. Разработка оптимальных составов стержневых смесей на основе комплексных связующих// Технология и организация производства на предприятиях машиностроения для животноводства и кормопроизводства: Сб. науч. тр. Вып. XXII. — Ростов н/Д, 1978. — С. 224—227.
11. Евстифеев Е.Н., Смирнов В.Н., Гуманцов В.И., Ястребов К.Г. Опыт использования нового малотоксичного связующего на основе технических лигносульфонатов в литейном производстве// Совершенствование технологии и оборудования в литейном производстве с целью улучшения условий труда и экологии окружающей среды: Тез. докл. сем. — М., 1991. — С. 40—43.
12. Евстифеев Е.Н., Попова В.Л., Смирнов В.Н., Шаркова Т.В. Новые литейные связующие материалы на основе технических лигносульфонатов для смесей тепло-

вого отверждения// Новые формовочные материалы в литейном производстве: Тез. докл. науч.-техн. конф. — Челябинск, 1989. — С. 41—43.

13. Евстифеев Е.Н., Новиков И.Н., Савускан Т.Н. и др./ Комплексное связующее для изготовления литейных стержней// А. с. СССР. № 759200. 1980.

14. Евстифеев Е.Н., Смирнов В.Н., Новиков И.Н. и др./ Смесь для изготовления литейных стержней и форм// А. с. СССР. № 812415. 1981.

15. Евстифеев Е.Н., Шаркова Т.В., Смирнов В.Н. и др./ Смесь для изготовления литейных стержней и форм, отверждаемых тепловой сушкой// А. с. СССР. № 884824. 1981.

16. Евстифеев Е.Н., Смирнов В.Н., Шаркова Т.В., Ширяев И.А./ Связующее теплового отверждения для формовочных и стержневых смесей// А. с. СССР. № 897385. 1982.

17. Евстифеев Е.Н., Смирнов В.Н., Перевозкин Ю.Л./ Связующее теплового отверждения для изготовления литейных форм и стержней// А. с. СССР. № 910307. 1982.

18. Евстифеев Е.Н., Ткаченко П.И., Поповян К.С./ Смесь для изготовления литейных стержней и форм, отверждаемых тепловой сушкой// А. с. СССР. № 910308. 1982.

19. Евстифеев Е.Н., Смирнов В.Н., Синюшин Ю.С./ Смесь для изготовления литейных стержней// А. с. СССР. № 923709. 1982.

20. Евстифеев Е.Н., Синюшин Ю.С./ Связующее для изготовления литейных стержней// А. с. СССР. № 1029491. 1981.

21. Евстифеев Е.Н., Савускан Т.Н., Савин В.В./ Комплексный отвердитель для изготовления литейных стержней и форм из холоднотвердеющих смесей преимущественно с карбамидными смолами// А. с. СССР. № 1088862. 1984.

22. Евстифеев Е.Н., Савускан Т.Н. / Комплексный отвердитель для изготовления литейных стержней и форм из песчано-смоляных холоднотвердеющих смесей// А. с. СССР. № 1201038. 1985.

23. Евстифеев Е.Н., Савускан Т.Н., Поповян К.С. / Комплексный отвердитель холоднотвердеющих смесей// А. с. СССР. № 1217548. 1986.

24. Евстифеев Е.Н., Шаркова Т.В., Иванов В.Н./ Смесь для изготовления литейных стержней и форм, отверждаемых тепловой сушкой// А. с. СССР. № 1307676. 1985.

25. Евстифеев Е.Н., Савускан Т.Н., Перевозкин Ю.Л./ Самотвердеющая смесь для изготовления литейных форм и стержней // А. с. СССР. № 1339957. 1986.

26. Евстифеев Е.Н., Савускан Т.Н., Перевозкин Ю.Л./ Связующее для изготовления литейных форм и стержней теплового отверждения// А. с. СССР. № 1363613. 1986.

27. Евстифеев Е.Н., Савускан Т.Н., Гультяев А.Г. и др. / Клей для литейных форм и стержней// А. с. СССР. № 1388186. 1988.

28. Евстифеев Е.Н., Савускан Т.Н., Карпов А.К. и др. / Комплексный отвердитель для изготовления литейных стержней и форм из песчано-смоляных холоднотвердеющих смесей// А. с. СССР. № 1404151. 1988.

29. Евстифеев Е.Н., Попова В.Л., Шаркова Т.В. и др. / Состав разделительного покрытия для модельно-стержневой оснастки// А. с. СССР. № 1433631. 1987.

30. Евстифеев Е.Н., Шаркова Т.В., Зайденварг Л.Г. и др. / Состав разделительного покрытия для нагреваемой модельно-стержневой оснастки// А. с. СССР. № 1444051. 1988.

31. Евстифеев Е.Н., Шаркова Т.В., Зайденварг Л.Г./ Смесь для изготовления литейных стержней и форм в нагреваемой оснастке// А. с. СССР. № 1450217. 1987.

32. Евстифеев Е.Н., Савускан Т.Н., Зайнуллин А.Н. и др. / Комплексный отвердитель для изготовления литейных стержней и форм из песчано-смоляных холодно-твердеющих смесей// А. с. СССР. № 1452638. 1989.

33. Евстифеев Е.Н., Шаркова Т.В., Смирнов В.Н. и др. / Комплексный катализатор для отверждения в нагреваемой оснастке стержневых смесей с фенолоспиртами и карбамидофурановыми смолами// А. с. СССР. № 1503971. 1989.

34. Евстифеев Е.Н., Смирнов В.Н., Синюшин Ю.С., Жуковский А.С./ Клеевая композиция для литейных форм и стержней// А. с. СССР. № 1523566. 1989.

35. Евстифеев Е.Н., Савускан Т.Н., Шаркова Т.В. и др. / Комплексный отвердитель для изготовления литейных стержней и форм из песчано-смоляных холоднотвердеющих смесей// А. с. СССР. № 1533808. 1990.

36. Евстифеев Е.Н., Смирнов В.Н., Мирошников А.М., Жуковский А.С./ Клеючая композиция для литейных форм и стержней// А. с. СССР. № 1577906. 1990.

37. Евстифеев Е.Н., Шаркова Т.В., Синюшин Ю.С., Талпа Б.В./ Смесь для изготовления литейных стержней и форм, отверждаемых тепловой сушкой/ А. с. СССР. № 1600121. 1988.

38. Евстифеев Е.Н., Шаркова Т.В., Попова В.Л. и др./ Связующее теплового отверждения для изготовления стержней и форм // А. с. СССР. № 1621266. 1988.

39. Евстифеев Е.Н., Савускан Т.Н., Козюберда А.И., Гуманцов В.И./ Связующая композиция для изготовления литейных форм и стержней из холоднотвердеющих смоляных смесей// А. с. СССР. № 1676736. 1991.

40. Евстифеев Е.Н., Смирнов В.Н., Гуманцов В.И. и др./ Связующее для изготовления литейных форм и стержней теплового отверждения// А. с. СССР. № 1716678. 1989.

41. Евстифеев Е.Н., Смирнов В.Н., Олешко П.Р. и др./ Комплексный модификатор технических лигносульфонатов// А. с. СССР. № 1812701. 1990.

42. Евстифеев Е.Н., Смирнов В.Н., Вакуленко И.И. и др./ Связующее для изготовления форм и стержней теплового отверждения// Пат. RU № 1077127 1982.

43. Евстифеев Е.Н., Смирнов В.Н., Поповян К.С. и др./ Связующее теплового отверждения для изготовления форм и стержней // Пат. RU № 1080303. 1981.

44. Евстифеев Е.Н., Смирнов В.Н., Денисенков В.С. / Связующее теплового отверждения для изготовления литейных форм и стержней // Пат. RU № 1081888. 1982.

45. Евстифеев Е.Н., Смирнов В.Н., Денисенков В.С. / Связующее для изготовления литейных форм и стержней теплового отверждения// Пат. RU № 1115308. 1982.

46. Евстифеев Е.Н., Смирнов В.Н., Вакуленко И.И. и др. / Связующее теплового отверждения для изготовления литейных стержней и форм// Пат. RU № 1132415. 1982.

47. Евстифеев Е.Н., Савускан Т.Н., Вакуленко И.И. и др. / Связующее для изготовления литейных форм и стержней теплового отверждения// Пат. RU № 1248122.1984.

48. Евстифеев Е.Н., Мирошников А.М., Гультияев А.Г. и др. / Связующее для изготовления литейных форм и стержней теплового отверждения// Пат. RU № 1271619. 1986.

49. Евстифеев Е.Н., Попова В.Л., Епифанова Л.Г. и др. / Связующее для изготовления литейных форм и стержней теплового отверждения// Пат. RU № 1334489. 1985.

50. Евстифеев Е.Н., Савускан Т.Н., Смирнов В.Н. и др. / Связующее для изготовления литейных форм и стержней теплового отверждения// Пат. RU № 1527764. 1988.

51. Евстифеев Е.Н., Смирнов В.Н., Гуманцов В.И. и др. / Смесь для изготовления литейных стержней и форм, отверждаемых в нагреваемой оснастке// Пат. RU № 1790083. 1988.

52. Евстифеев Е.Н., Коган С.Б., Евстифеева А.Г. и др. / Связующее для изготовления литейных форм и стержней теплового отверждения// Пат. RU № 2015789. 1994.

53. Евстифеев Е.Н., Савускан Т.Н., Шаркова Т.В. и др. / Смесь для изготовления литейных стержней и форм теплового отверждения// Пат. RU № 2017555. 1994.

