

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ, МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

УДК 621.74.045

Н. Р. Прокопчук, член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой (БГТУ); **Н. Д. Горщарик**, инженер (БГТУ);

А. Ю. Ключев, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник (Институт физико-органической химии НАН Беларуси);

Е. И. Рожкова, младший научный сотрудник (Институт физико-органической химии НАН Беларуси); **Н. Г. Козлов**, доктор химических наук, доцент (Институт физико-органической химии НАН Беларуси); **Е. Д. Скаковский**, кандидат химических наук, доцент (Институт физико-органической химии НАН Беларуси)

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАНИФОЛЕЙ И МОДЕЛЬНЫХ СОСТАВОВ НА ИХ ОСНОВЕ

В статье приведены результаты исследования модельных составов, полученных с использованием модифицированной канифоли. Показано, что в зависимости от применяемых модификаторов канифоли и условий получения можно изготавливать модельные составы с широким диапазоном физико-механических и эксплуатационных свойств. Использование модифицированной канифоли в модельных композициях открывает широкие перспективы для разработки и выпуска новых модельных составов на химических предприятиях Беларуси.

Results of research of the modeling structures received with use of modified rosin are given in the article. It is shown that depending on applied modifiers of rosin and conditions it is possible to make modeling structures with a wide range of physic-mechanical and operational properties. Use of modified Rosin in model compositions opens up wide prospects for the development and production of new model compositions at the chemical plants of Belarus.

Введение. Сотрудниками лаборатории органического катализа ГНУ ИФОХ НАН Беларуси и кафедрой ТНС и ППМ БГТУ на протяжении ряда лет [1] проводятся исследования в области модифицирования канифоли (Кн) и ее использования в модельных составах (МС) для точного литья по выплавляемым моделям. В технологии изготовления моделей исключительное значение приобретает проблема повышения технологических и эксплуатационных характеристик МС, что требует новых подходов к подбору ингредиентов и созданию более эффективных композиций на их основе. В условиях Республики Беларусь перспективным направлением является использование в качестве ингредиентов МС вторичных продуктов канифоли или модифицированной канифоли (МКн). В качестве аналогов рассмотрены модельные составы марок ЗГВ-101 и ЗГВ-103 [2].

Основная часть. Для повышения эксплуатационных свойств сосновой канифоли были использованы методы химического модифицирования исходной Кн: диспропорционирование Кн и конденсация канифоли параформом [3].

Для получения модифицированных канифолей было использовано следующее сырье: сосновая живичная канифоль (СЖК) (ОАО «Лесохимик», партия № 53, $T_p = 73^\circ\text{C}$, КЧ = 172 мг КОН/г), диспропорционированная канифоль (ДЖК) ($T_p = 62^\circ\text{C}$, КЧ = 162 мг КОН/г) и сосновая живичная канифоль (ПФСЖК), модифицированная 3 мас. % параформа (ПФ) ($T_p = 78^\circ\text{C}$, КЧ = 169 мг КОН/г). Состав канифолей приведен в табл. 1.

Таблица 1

Состав канифолей

Состав	СЖК, %	ДЖК, %
Дегидроабиетиновая кислота	3,1	79,8
Неоабиетиновая кислота	16,2	0,1
Изопимаровая кислота	5,4	5,3
Абиетиновая кислота	34,5	3,2
Пимаровая кислота	9,2	4,3
Левопимаровая кислота	1,4	0,5
Палюстровая кислота	24,1	2,1

Химические составы СЖК, ДЖК и ПФСЖК были установлены методом ЯМР ^1H и ^{13}C [4, 5] в ИФОХ НАН Беларуси. Все образцы растворяли в CDCl_3 (10%-ный раствор). Спектры записывали на ЯМР спектрометре AVANCE-500 (с рабочими частотами 500 МГц для ядер ^1H и 125 МГц для ^{13}C). Химические сдвиги сигналов протонов соединений определяли по сигналу CHCl_3 ($\delta = 7,27$ м. д., примесь CDCl_3), а химические сдвиги ^{13}C измеряли относительно сигнала растворителя ($\delta = 77,7$ м. д.). Для идентификации и количественного определения содержания смоляных кислот были записаны их индивидуальные спектры. Катализатором диспропорционирования служил I_2 в количестве 0,1, 0,25 и 0,5 мас. % (температура реакции $T = (220 \pm 5)^\circ\text{C}$, время реакции $\tau = 2$ ч). Модифицирование СЖК параформом осуществляли при температуре $T = (180 \pm 5)^\circ\text{C}$, время реакции $\tau = 3$ ч. В качестве химических модификаторов были использованы: этаноламин (ЭА), диэтанолламин (ДЭА) и триэтанолламин (ТЭА).

Алконоламины [6] – бесцветные вязкие гигроскопичные жидкости со специфическим аминным запахом, неограниченно смешиваются с водой, хорошо растворимы в этаноле, бензоле, хлороформе, плохо в гептане. Обладают свойствами аминов и спиртов, являются слабыми основаниями. В интервале температур 80–140 $^\circ\text{C}$ алконоламинами реагируют с карбоновыми кислотами или их ангидридами с образованием термостабильных солей.

Условия получения модифицированных канифолей приведены в табл. 2.

Таблица 2
Условия получения модифицированных канифолей

Номер образца	Условия получения			
	Сырье	Модификатор, мас. %	$T, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$
1	СЖК	20 ЭА	110–120	1
2	СЖК	33 ДЭА	110–120	1
3	СЖК	50 ТЭА	110–120	1
4	ДЖК	20 ЭА	110–120	1
5	ДЖК	33 ДЭА	110–120	1
6	ДЖК	50 ТЭА	110–120	1
7	ПФСЖК	20 ЭА	110–120	1
8	ПФСЖК	33 ДЭА	110–120	1
9	ПФСЖК	50 ТЭА	110–120	1

Получаемые алконоламиновые соли представляют собой вязкие продукты с кислотным числом $\text{КЧ} = 2\text{--}4$ мг КОН/г.

Экспериментальные модельные составы получали следующим образом:

- загрузка парафина в реактор и плавление при 80–85 $^\circ\text{C}$;
- загрузка церезина в реактор и плавление при 85–90 $^\circ\text{C}$;

- загрузка буроугольного воска в реактор и плавление при 85–90 $^\circ\text{C}$;

- загрузка модифицированной канифоли в реактор и плавление при 90–95 $^\circ\text{C}$;

- загрузка полиэтиленового воска в реактор и плавление при 95–100 $^\circ\text{C}$;

- гомогенизация модельного состава при 95–100 $^\circ\text{C}$;

- слив готового продукта.

При наработке лабораторных образцов модельных составов нами были использованы следующие материалы:

- парафины нефтяные твердые марки Т-1, П-1, П-2 [7];

- церезин нефтяной марки 80Н [8];

- воск полиэтиленовый ПВ-200 [9];

- воск буроугольный «Romonta» [10];

- СЖК [11];

- ДЖК;

- ПФСЖК.

Образцы МКн были использованы для изготовления серии лабораторных образцов МС для точного литья по выплавляемым моделям, аналогом для которых служат МС марки ЗГВ-101 и ЗГВ-103, содержащие основную живичную канифоль, модифицированную ТЭА. Рецептуры полученных МС для точного литья приведены в табл. 3 и 4 соответственно.

Наработанные экспериментальные образцы МС прошли лабораторные испытания по расширенной номенклатуре показателей в лабораториях БГТУ [12]. Были проведены стендовые испытания образцов МС в ЦЗЛ ОАО «Завод горного воска».

В табл. 5 приведены свойства МС, разработанных на основе базовой марки ЗГВ-101.

Как видно из данных табл. 3, первая серия композиций содержит в своем составе СЖК.

Модификация СЖК ЭА обеспечила получение высоких эксплуатационных свойств новых МС: удельная ударная вязкость образца – 1188 кг · см/см², линейная усадка – в пределах 1%, предел прочности при разрыве – 4,79 МПа, напряжение при изгибе – 8,98 МПа. Испытания МС показали, что модификация СЖК ЭА и ДЭА существенно изменяет вязкостные свойства композиции: более чем в 10 раз уменьшается показатель текучести расплава (ПТР). При этом такие физико-механические показатели свойств МС, как удельная ударная вязкость, предел прочности на растяжение и напряжение при изгибе, изменяются незначительно. Модификация СЖК ТЭА уменьшает ПТР на 25%, при этом удельная ударная вязкость и прочность на разрыв практически не изменяются, а напряжение при изгибе уменьшается на 35%.

Таблица 3

Рецептуры модельных составов типа ЗГВ-101

Номер п/п	Наименование образца	Парафин Т-1, мас. %	ПВ-200, мас. %	«Romonta», мас. %	Модифицированная канифоль, мас. %
1	ЗГВ-101 К	45	10	30	15 СЖК
2	ЗГВ-101ЭА	45	10	30	15 (образец 1)
3	ЗГВ-101ДЭА	45	10	30	15 (образец 2)
4	ЗГВ-101ТЭА (базовый)	45	10	30	15 (образец 3)
5	МС-Д	45	10	30	15 ДЖК
6	МС-42 ЭА	45	10	30	15 (образец 4)
7	МС-44 ДЭА	45	10	30	15 (образец 5)
8	МС-41 ТЭА	45	10	30	15 (образец 6)
9	МС-ПФ	45	10	30	15 ПФСЖК
10	МС-45 ЭА	45	10	30	15 (образец 7)
11	МС-46 ДЭА	45	10	30	15 (образец 8)
12	МС-47 ТЭА	45	10	30	15 (образец 9)
13	МС-50	46,6	11,7	31,7	10 (6,75 мас. % ДЖК + 3,25 мас. % ТЭА)
14	МС-51	45	10	30	15 (10 мас. % ДЖК + 5 мас. % ТЭА)
15	МС-52	43,4	8,3	28,3	20 (13,5 мас. % ДЖК + 6,5 мас. % ТЭА)

Таблица 4

Рецептуры модельных составов типа ЗГВ-103

Номер п/п	Наименование образца	Парафин Т-1, мас. %	ПВ-200, мас. %	«Romonta», мас. %	Церезин, мас. %	Модифицированная канифоль, мас. %
16	ЗГВ-103К	35	7	28	15	15 СЖК
17	ЗГВ-103КЭА	35	7	28	15	15 (образец 1)
18	ЗГВ-103КДЭА	35	7	28	15	15 (образец 2)
19	ЗГВ-103КТЭА (базовый)	35	7	28	15	15 (образец 3)
20	ЗГВ-103Д	35	7	28	15	15 ДЖК
21	ЗГВ-103ДЭА	35	7	28	15	15 (образец 4)
22	ЗГВ-103ДДЭА	35	7	28	15	15 (образец 5)
23	ЗГВ-103ДТЭА	35	7	28	15	15 (образец 6)
24	ЗГВ-103ПФ	35	7	28	15	15 ПФСЖК
25	ЗГВ-103ПФЭА	35	7	28	15	15 (образец 7)
26	ЗГВ-103ПФДЭА	35	7	28	15	15 (образец 8)
27	ЗГВ-103ПФТЭА	35	7	28	15	15 (образец 9)
28	МС-53	35	7	28	15	15 ДЖК ₅₇₃
29	МС-54	35	7	28	15	15 ДЖК ₅₇₄

Примечание: ДЖК₅₇₃ – диспропорционированная живичная канифоль, полученная в присутствии 0,1% I₂; ДЖК₅₇₄ – диспропорционированная живичная канифоль, полученная в присутствии 0,25% I₂.

Вторая серия композиций содержит в своем составе ДЖК. Как показал эксперимент, модификация ДЖК ДЭА обеспечила получение оптимальных значений следующих показателей: ПТР – 2,24 г/10 мин, удельная ударная вязкость – 1256 кг · см/см², линейная усадка – 1,3% (регулируется технологическими приемами, например уменьшением скорости охлаждения композиции), предел прочности при разрыве – 3,67 МПа, напряжение при изгибе – 5,67 МПа. Увеличение молекулярной массы модификатора с 61,08 у ЭА до 105,14 у ДЭА способствует снижению ПТР образца, а затем восстановлению прежнего значения показателя в случае ТЭА, имеющего молекулярную массу 149,19. Удельная ударная вязкость

композиций практически не изменяется, предел прочности при разрыве уменьшается на 40% в случае использования ТЭА, при этом напряжение при изгибе также уменьшается на 42,5%.

Третья серия композиций содержит в своем составе ПФСЖК.

Сравнение свойств МС показало предпочтительное использование в качестве химического модификатора ПФСЖК ДЭА и ТЭА. Композиции № 11 и 12 имеют низкую усадку (менее 1%), высокие значения напряжения при изгибе (7,24 и 6,08 МПа соответственно). Образец № 11 несколько уступает МС № 12 по вязкостным характеристикам (ПТР 0,46 и 0,64 г/10 мин соответственно).

Комплекс эксплуатационных свойств МС типа ЗГВ-101

Номер серии	Номер п/п	Наименование образца	ПТР, г/10мин	Удельная ударная вязкость, a , кг · м/см ²	Усадка, $У$, %	Температура каплепадения, T_k , °С	Предел текучести, σ_T , МПа	Предел прочности, σ_p , МПа	Напряжение при изгибе, $\sigma_{из}$, МПа
1	1	ЗГВ-101К	4,64	990	0,87–1,05	93	3,92	3,92	8,39
	2	ЗГВ-101ЭА	0,39	1188	1,05–1,17	92	4,79	4,79	8,98
	3	ЗГВ-101ДЭА	0,34	1180	1,11–1,36	88,0–88,5	4,49	4,29	6,72
	4	ЗГВ-101ТЭА	3,12	1063	0,86–1,24	88–89	3,46	3,46	5,47
2	5	МС-Д	2,84	1041	1,3–1,79	88,5	4,86	4,86	8,46
	6	МС-42ЭА	1,7	1061	1,11–1,55	87,5	3,50	3,87	7,09
	7	МС-44ДЭА	2,24	1256	1,3–1,92	91	3,70	3,67	5,67
	8	МС-41ТЭА	2,92	1007	0,93–1,67	87,5–88,0	3,57	2,89	4,87
3	9	МС-ПФ	0,44	956	0,68–1,11	86,5–87,0	4,33	3,05	4,14
	10	МС-45ЭА	0,56	1134	1,32	89–90	3,61	2,66	6,06
	11	МС-46ДЭА	0,46	998	0,99–1,57	88–90	3,75	3,75	7,24
	12	МС-47ТЭА	0,64	1025	0,87	89	3,61	2,81	6,08
4	13	МС-50	0,54	804	2,023	94,0–94,5	3,30	3,30	1,56
	14	МС-51	0,5	729,3	1,821	87	2,05	2,24	2,25
	15	МС-52	0,52	436,3	1,59	86,0–86,5	2,51	2,51	2,42

Модификация ПФСЖК этаноламином приводит к увеличению ПТР на 18%, при этом удельная ударная вязкость образцов практически не изменяется. Предел прочности при разрыве образцов МС данной серии изменяется в пределах $\pm 18\%$.

Увеличение содержания МКн в композициях № 13–15 приводит к снижению удельной ударной вязкости, линейной усадки и предела текучести расплава образцов МС. При этом значение напряжения при изгибе исследованных образцов МС увеличивается на 55%, однако по абсолютной величине оно существенно уступает аналогичному показателю образцов № 1–12 (табл. 5).

Использование ДЖК взамен СЖК увеличивает ПТР модельной композиции, при этом предел прочности при разрыве МС несколько возрастает. Корреляции по значениям удельной ударной вязкости и напряжению при изгибе в образцах каждой из лабораторных серий не обнаружено.

В табл. 6 приведены свойства МС, разработанных на основе базовой марки ЗГВ 103.

В первой серии композиций используется СЖК (табл. 4). Применение в качестве модификатора СЖК ЭА увеличивает напряжение при изгибе образцов МС на 23% (4,11 МПа). Модифицирование исходной композиции ДЭА и ТЭА не дает преимуществ перед аналогом. Увеличение молекулярной массы модификатора приводит к уменьшению прочностных свойств образцов МС в пределах 50%. Линейная усадка образцов превышает 2%.

Вторая серия композиций содержит в своем составе ДЖК. Увеличение напряжения при изгибе образцов МС на 34–59% наблюдается при моди-

фицировании ДЖК любым использованным алканоломином. Удельная ударная вязкость модифицированных образцов практически не изменяется. Использование в качестве модификатора композиции ЭА обеспечивает самые высокие значения напряжения при изгибе (4,0 МПа). По показателю линейной усадки предпочтительнее модификаторы ЭА (1,778%) и ТЭА (1,852%). Модификатор ТЭА ухудшает прочностные показатели образцов МС. В данной серии образцов наименьшее значение линейной усадки (1,596%) наблюдается у исходного образца.

Третья серия композиций содержит в своем составе канифоль, модифицированную ПФ. Удельная ударная вязкость образцов увеличивается от 26 до 92% с увеличением количества аминных групп алканоломинов. По величине предела прочности при разрыве и напряжения при изгибе в этой серии образцов предпочтение имеет модификатор ДЭА: 2,85 и 4,44 МПа соответственно. В данной серии образцов линейная усадка превышает 1,5%. Наиболее высокое значение показателя удельной ударной вязкости имеет образец, модифицированный ТЭА – 368,94 МПа.

При сравнении серий образцов между собой по прочностным свойствам можно отметить, что первая и вторая серии конкурентоспособны по показателям предела прочности при разрыве и напряжения при изгибе. Вторая серия образцов несколько уступает по значениям показателей удельной ударной вязкости образцам первой серии. Образцы третьей серии имеют соизмеримые значения показателей линейной усадки и напряжения при изгибе с образцами первых двух серий.

Таблица 6

Комплекс эксплуатационных свойств МС типа ЗГВ-103

Номер серии	Номер п/п	Наименование рецептуры	Удельная ударная вязкость, a , кг · см/см ²	Усадка, $У$, %	Температура каплепадения, T_k , °С	Предел текучести, σ_T , МПа	Предел прочности, σ_B , МПа	Напряжение при изгибе, $\sigma_{из}$, МПа
1	1	ЗГВ-103К	695	1,721	78–79	4,20	4,18	3,34
	2	ЗГВ-103КЭА	607,9	1,8156	86,5–87,0	3,94	3,94	4,11
	3	ЗГВ-103КДЭА	504,45	2,976	88,0–88,5	2,61	2,44	2,96
	4	ЗГВ-103КТЭА	591,4	2,0128	90,0–90,5	1,80	1,19	1,93
2	5	ЗГВ-103Д	460,85	1,596	86,5–86,0	3,85	3,63	2,52
	6	ЗГВ-103ДЭА	470,8	1,778	90,5–91,0	3,27	2,49	4,00
	7	ЗГВ-103ДДЭА	479,0	2,496	86,0–86,5	3,26	3,26	3,66
	8	ЗГВ-103ДТЭА	437,4	1,852	86	1,63	1,43	3,11
3	9	ЗГВ-103ПФ	191,419	1,467	87	2,01	1,79	5,84
	10	ЗГВ-103ПФЭА	282,97	1,4345	87,5–88,0	2,38	1,89	3,21
	11	ЗГВ-103ПФДЭА	241,01	1,669	86,5–87,0	2,90	2,85	4,44
	12	ЗГВ-103ПФТЭА	368,94	1,742	86,5–87,0	2,34	1,78	2,74
4	13	МС-53	296,6	2,0375	94	2,23	1,60	1,95
	14	МС-54	374,5	2,204	98	2,06	2,11	2,79

Способы получения ДЖК как ингредиента модельных композиций существенно влияют на показатели прочностных свойств разработанных МС. Так, увеличение содержания катализатора при синтезе диспропорционированной канифоли в 2,5 раза способствует увеличению предела прочности при разрыве, напряжения при изгибе и ударной вязкости композиций. Однако следует учитывать, что образцы № 13 и 14 имеют линейную усадку более 2%.

Заключение. Проведенная химическая модификация канифоли – важнейшего компонента МС для точного литья – позволила создать составы, превосходящие по ряду свойств базовые МС марок ЗГВ-101 и ЗГВ-103.

Сравнительная оценка комплекса эксплуатационных свойств 27 новых и 2 базовых МС позволила надежно определить лучшие из них: ЗГВ-101ЭА; ЗГВ-101ДЭА; МС-44ДЭА; МС-46ДЭА; МС-47ТЭА; ЗГВ-103КЭА; ЗГВ-103ДЭА; ЗГВ-103ПФДЭА; ЗГВ-103ПФТЭА.

При отработке рецептур МС следует отдать предпочтение такой канифольной составляющей рецептуры, как ДЖК и ПФСЖК.

Наработанные образцы МС переданы для расширенных испытаний в ЦЗЛ ОАО «Завод горного воска».

Литература

- Исследование возможности использования модифицированной канифоли в модельных составах для точного литья / Н. Р. Прокопчук [и др.] // Труды БГТУ. – 2012. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 106–118.
- Составы модельные: ТУ РБ 00203358.003-98. – Введ. 19.05.2000. – Свислочь: ОАО «Завод горного воска», 2000. – 10 с.
- Вершук, В. И. Методы анализа сырья и продуктов канифольно-скипидарного произ-

водства: практическое руководство для работников химических лабораторий и отделов технического контроля / В. И. Вершук, Н. А. Гурич. – М.: Гослесбумиздат, 1960. – 192 с.

- ЯМР-анализ состава канифолей / А. Ю. Ключев [и др.] // Структура и динамика молекулярных систем. – 2009. – № 3. – С. 15–19.

- Исследование устойчивости к термоокислительной деструкции модифицированной параформом канифоли и ее производных / А. Ю. Ключев [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2002. – Т. 75, вып. 8. – С. 1329–1333.

- Справочник химика: в 6 т. / Б. П. Никольский [и др.]; под ред. Б. П. Никольского. – 2 изд. – Л.: М.: Химия, 1964. – Т. 2. – 1168 с.

- Парафины нефтяные твердые. Технические условия: ГОСТ 23683–89. – Введ. 01.01.1991. – М.: Стандартиформ, 1991. – 14 с.

- Церезин. Технические условия: ГОСТ 2488-79. – Введ. 01.01.81. – М.: Издательство стандартов, 2000. – 6 с.

- Воск полиэтиленовый ПВ-200: ТУ РБ 300041455.024-2002. – Введ. 01.05.02. – Новополоцк: ОАО «Полимир», 2002. – 11 с.

- Буроугольный воск «Romonta»: DIN 55350-18-4.2.2 // Немецкий институт по стандартизации [Электронный ресурс]. – 2013. – Режим доступа: <http://din.de>. – Дата доступа: 02.07.2012.

- Канифоль сосновая. Технические условия: ГОСТ 19113–84. – Введ. 01.01.86. – М.: Издательство стандартов, 1995. – 8 с.

- Исследовать комплекс эксплуатационных свойств модельных составов для точного литья и провести обоснование их оптимальной рецептуры: отчет о НИР (заключ.) / Бел. гос. технол. ун-т; рук. темы Н. Р. Прокопчук. – Минск, 2010. – 38 с. – № ГР 20090179.

Поступила 22.03.2013