

ник научных трудов. – Минск: Института физико-органической химии НАН Беларуси. – 2008. – Вып. 2. – С. 374 – 419.

2 Способ получения канифолетерпеномалеиновой смолы: пат. 672 Респ. Беларусь, МПК С 09 F 1/04. – № 100-4799504; заявл. 05.08.93; опубл. 30.06.95 // Афіцыйны бюл. – 1995. – № 2. – С. 70.

3 Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / пер. с англ. – М.: Мир, 1965. –186 с.

4 Применение ЯМР-спектроскопии для анализа терпеноидномалеиновых аддуктов / Е. Д Скаковский. [и др.] // XIX Междунар. науч.-технич. конф. «Реактив-2006». Хим. реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: тез. докл. – Уфа, 2006. – С. 101 – 102.

УДК 621.74.04 : 665.947.2

И. А. Латышевич, инженер-химик

irka-ideal@rambler.ru (Институт физико-органической химии НАН Беларуси)

Н. Р. Прокопчук, проф., д-р хим. наук, член-корр. НАН Беларуси

tnsipp@belstu.by (БГТУ, г. Минск)

Н. Д. Горщарик, инженер

(БГТУ, г. Минск)

А. Ю. Ключев, вед. науч. сотр., канд. техн. наук
(Институт физико-органической химии НАН Беларуси)

Н. Г. Козлов, доц., д-р хим. наук

loc@ifoch.bas-net.by (Институт физико-органической химии НАН Беларуси)

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАННОЙ КАНИФОЛИ В МОДЕЛЬНЫХ СОСТАВАХ ДЛЯ ТОЧНОГО ЛИТЬЯ

Жесткая конкуренция в литейном производстве с быстрым обновлением продукции вызывает спрос на гибкие технологии получения отливок высокой точности и сложности. Метод литья по выплавляемым моделям по-прежнему лучший способ для получения сложных по форме изделий из различных металлов.

Важнейшим этапом рассматриваемого метода литья является создание оригинальной рецептуры модельного состава (МС) и оптимизация свойств ингредиентов МС, направленных на улучшение эксплуатационных характеристик последнего.

Производственный потенциал технологии литья по выплавляемым моделям далеко не исчерпан, поэтому совершенствование рецептур МС является актуальной задачей и может способствовать коммерческому успеху при продвижении улучшенных материалов, как на внутреннем, так и на внешних рынках.

Для промышленного производства и разработки новых конкурентоспособных МС с улучшенными эксплуатационными свойствами важнейшими аргументами являются: точное литье всегда будет востребовано машиностроением; на рынке Республики Беларусь, стран СНГ, США, Германии, Франции и т.д. присутствует широкий спектр МС с различными эксплуатационными характеристиками; анализ научной и патентной литературы показывает, что наблюдается тенденция к улучшению эксплуатационных свойств МС.

В настоящее время на рынке стран СНГ присутствуют высокоэффективные МС, представленные фирмами «Кинд Коллинз» (США) и «Паракаст» (Германия). Россией представлены МС, производимые на нефтеперерабатывающем (НП) заводе (г. Оренбург), НП заводе (г. Новочеркасск), ФРГП «Салют» (г. Москва), ООО Экохим (г. Шебекино), ООО «Карион-Сервис» (Украина, г. Днепропетровск) и т.д. В Республике Беларусь единственным производителем МС является ОАО «Завод горного воска» (г.п. Свислочь). Производимые им МС являются экспортоориентированными и поставляются на авиационно-машиностроительные предприятия РФ. Они применяются для получения сложных по конфигурации отливок из любых литейных сплавов без механической обработки или с минимальной доводкой.

С целью повышения эксплуатационных свойств МС нами было предложено использование в композициях МС модифицированных канифолей.

Впервые для получения МС была использована (табл. 1) диспропорционированная канифоль с $T_p = 65,0^\circ\text{C}$ и $KЧ = 163,0$ мг КОН/г, модифицированная триэтаноломином. Физико-химические свойства полученных образцов диспропорционированной живичной канифоли и ее солей определяли по методике [1].

Для определения величины параметров термоокислительной деградации диспропорционированной канифоли и ее триэтаноломиновой соли были использованы методы динамической термогравиметрии (см. табл. 2) [2]. Как видно из данных табл. 1, с увеличением времени диспропорционирования канифоли, наблюдается максимальное снижение в ней содержания смоляных кислот с сопряженными двойными связями до 2,4–3,0% и увеличение содержания термостабильных де-, ди- и тетрагидроабетиновых кислот до 81,1–82,0% (продолжительность реакции 2–4 ч, температура $(220 \pm 5)^\circ\text{C}$, содержание йодсодержащего катализатора 0,5–1,0 мас. %). Наиболее термостабильным образцом является диспропорционированная канифоль ДЖК₂ ($T_d^{cp} = 281,0^\circ\text{C}$). Это можно объяснить тем, что с увеличением глубины диспропорционирования (продолжительность проведения реакции

более 2 ч) наблюдается процесс декарбоксилирования смоляных кислот, который снижает температуру размягчения T_p и устойчивость к термоокислительной деструкции T_d^{cp} исследуемых образцов диспропорционированной канифоли.

Таблица 1 – Состав и физико-химические характеристики диспропорционированной канифоли

Образец	Продолжительность диспропорционирования, ч	Состав смоляных кислот		Свойства продукта		$T_d^{дтг}$	$T_d^{дта}$	T_d^{cp}	E_d , кДж·моль ⁻¹
		Кислоты с сопряженными двойными связями	Смесь де-, ди- и тетрагидроабietиновой кислот	T_p , °С	КЧ, мг КОН/г	°С			
СЖК	-	77,6	7,0	72,0	172,0	230,0	210,0	220,0	70,0
ДЖК _{0,5}	0,5	40,0	44,8	69,0	168,0	245,0	260,0	252,5	80,0
ДЖК ₁	1	5,0	80,0	67,0	165,0	263,0	275,0	269,0	91,0
ДЖК ₂	2	3,0	81,1	65,0	163,0	272,0	290,0	281,0	100,0
ДЖК ₃	3	2,8	81,9	62,0	159,0	264,0	280,0	272,0	96,0
ДЖК ₄	4	2,4	82,0	60,0	156,0	262,0	278,0	270,0	91,0

Примечания: СЖК – сосновая живичная канифоль; ДЖК_{0,5}, ДЖК₁, ДЖК₂, ДЖК₃, ДЖК₄ – диспропорционированная живичная канифоль, полученная в присутствии йодсодержащего катализатора (0,5-1,0 мас. %) при $T=220\pm 5$ °С в течение 0,5; 1; 2; 3 и 4 ч. соответственно, с последующим ее вакуумированием при $P = 20-30$ мм.рт.ст.; T_p – температура размягчения образцов (°С); КЧ – кислотное число, мг КОН/г; $T_d^{дтг}$ – температура начала отклонения кривой дифференциальной термогравиметрии; $T_d^{дта}$ – температура начала экзотермического эффекта на кривой ДТА, связанного с началом окисления; $T_d^{cp} = (T_d^{дтг} + T_d^{дта})/2$ – температура деструкции по усредненным данным кривых ДТГ и ДТА; E_d – энергия активации термоокислительной деструкции.

Далее диспропорционированную канифоль, например ДЖК₂, после ее получения при охлаждении в реакторе в интервале температур 100–140°С смешивают с триэтаноломином, выдерживали при заданной температуре 0,5–1,0 ч с целью получения ее триэтаноломиновой соли со свойствами: КЧ 2–4 мг КОН/г, $T_p < 30$ °С.

Как видно из данных табл. 2, при модифицировании диспропорционированной канифоли триэтаноломином значительно повышается устойчивость к термоокислительной деструкции T_d^{cp} ее солей.

Таблица 2 - Параметры термостойкости солей канифоли по данным динамической термогравиметрии

Образец	$T_d^{дтг}$	$T_d^{дта}$	T_d^{cp}	E_d , кДж·моль ⁻¹
	°С			
СЖК	230	210	220	70
ТАССЖК	314	310	312	90
ДЖК	272	290	281	100
ТАСДЖК	324	389	357	120

Так T_d^{cp} для соли ТАСДЖК (полученной на основе диспропорционированной живичной канифоли ДЖК₂) в среднем на 45°С выше

аналогичной T_d^{cp} для соли ТАССЖК (полученной на основе живичной канифоли). На основе полученной соли ТАСДЖК с различным ее содержанием (от 4,0 до 22,5 мас. %) были получены экспериментальные МС, рецептуры которых приведены в табл. 3. При этом соотношения в них компонентов, (см. прим. 2–7): буроугольный воск, церезин, парафин, полиэтиленовый воск и ДЖК – были рассчитаны пропорционально рецептуре МС, приведенной в примере 1 (см. табл. 3).

Определение физико-механических характеристик модельных составов: предела прочности, теплоустойчивости, массовой доли золы, температуры каплепадения и линейной усадки проводили по методике [3] (см. табл. 3).

Таблица 3 - Рецептуры и физико-механические характеристики модельных составов

Пример	Экспериментальный состав, мас.%						Физико-механические показатели				
	Буроугольный воск «Romonta»	Церезин	Парафин	Полиэтиленовый воск ПВ-200	Диспропорционированная канифоль	Триэтаноламин	Предел прочности при статическом изгибе при $T=(19\pm 1)^\circ C$, МПа	Теплоустойчивость, $^\circ C$	Массовая доля золы, мас.%	Температура каплепадения, $^\circ C$	Линейная усадка, %
1	33,0	17,6	41,2	8,2	–	–	9,5	38,0	0,14	99,0	1,2
2	31,5	17,0	39,5	8,0	2,5	1,5	9,0	39,0	0,12	97,0	1,1
3	30,5	16,3	38,1	7,6	5,0	2,5	8,8	41,0	0,10	93,0	1,0
4	29,3	15,7	36,6	7,4	7,5	3,5	8,5	42,0	0,07	92,0	0,9
5	28,0	15,0	35,0	7,0	10,0	5,0	8,0	43,0	0,05	91,0	0,8
6	26,8	14,4	33,6	6,7	12,5	6,0	6,5	44,0	0,05	89,0	0,9
7	25,5	13,7	32,0	6,3	15,0	7,5	6,0	45,0	0,05	87,0	0,8
8*	35,0	20,0	30,0	2,0	10,0**	3,0	7,0	39,0	0,10	95,0	0,9

Примечания: * – пример 8 - прототип [4]; ** – в рецептуре МС использована немодифицированная канифоль.

Как видно из данных табл. 3, введение в рецептуру МС диспропорционированной канифоли от 2,5 до 15 мас. %, что соответствует содержанию соли ТАСДЖК от 4,0 до 22,5 мас. % (массовый процент соли канифоли определяется суммарным содержанием массовых процентов канифоли и триэтанолamina) значительно улучшает физико-механические характеристики состава (см. табл. 3). Так, по величинам линейной усадки, температуры каплепадения и массовой доли золы, экспериментальные составы соответствуют требованиям ТУ [3]. С увеличением введения в модельный состав диспропорционированной канифоли, а значит и с повышением содержания соли ТАСДЖК в нем,

значительно увеличивается теплоустойчивость МС с 39,0 до 45,0°С. Однако при этом наблюдается снижение предела прочности при статическом изгибе МС с 9,0 до 6,0 МПа.

Как видно из данных табл. 3, наиболее оптимальными МС являются составы, рецептуры которых приведены в примерах №№ 3 - 5. По своим физико-механическим характеристикам эти МС (пределу прочности 8,0–8,8 МПа и теплоустойчивости 41,0–43,0°С) значительно превосходят прототип [4].

Полученные результаты исследования легли в основу разработки рецептуры и технологии получения модельного состава марки ЗГВ-103 «М».

С 2012 г. состав ЗГВ-103 «М» внедрен в производство на ОАО «Завод горного воска» [3].

ЛИТЕРАТУРА

1 Вершук, В. И. Методы анализа сырья и продуктов канифольного производства. / В. И. Вершук, Н. А. Гурич/ – Л.: Гослесбумиздат. – 1960. – 190 с.

2 Прокопчук, Н. Р. Определение энергии активации деструкции полимеров по данным термогравиметрии / Н. Р. Прокопчук // Пластические массы. – 1983. – № 10. – С. 24–25.

3 Состав модельный ЗГВ-103М: ТУ ВУ 600125053.058-2011. Введ. 15.07.2011. – Свислочь: ОАО «Завод горного воска», 2011. – Номер регистрации 032559 от 14.07.2011 (БелГИСС).

4 Состав модельный ЗГВ-103: ТУ ВУ 00203358.003-98. Введ. 25.07.1998. – Свислочь: ОАО «Завод горного воска», 1998. – Номер регистрации 007309 от 24.07.1998 (БелГИСС).

УДК 66.065.2

К. Б. Воронцов, доц., канд. техн. наук; Е. Л. Седова
Н. И. Богданович, проф., д-р техн. наук
lesochim@narfu.ru (САФУ, Архангельск, РФ)

КОАГУЛЯЦИОННАЯ ОЧИСТКА СТОКА ОТБЕЛКИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Актуальной задачей современности является защита окружающей среды от выбросов промышленных предприятий. В частности, в целлюлозно-бумажной промышленности серьезной проблемой следует считать загрязнение природных водоемов стоками, содержащими значительные количества высокомолекулярных и биорезистентных соединений. К таким соединениям относятся лигнинные вещества, ко-