

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МОДЕЛЬНЫХ СОСТАВОВ ДЛЯ ТОЧНОГО ЛИТЬЯ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННОЙ КАНИФОЛИ

А. Ю. Клюев¹⁾, Н. Р. Прокопчук²⁾, Е. И. Рожкова¹⁾,
Н. Г. Козлов¹⁾, В. В. Мулярчик³⁾, В. Н. Данишевский³⁾,
Е. Д. Скаковский¹⁾, Н. Д. Горшарик²⁾, И. А. Латышевич¹⁾

¹⁾ ГНУ «Институт физико-органической химии
Национальной академии наук Беларуси»

²⁾ УО «Белорусский государственный технологический университет»

³⁾ ОАО «Завод горного воска»

Химическая модификация канифоли – важнейшего компонента модельных составов (МС) для точного литья – позволила создать составы, превосходящие по ряду свойств базовые МС марок ЗГВ-107 и ЗГВ-103. Исследование комплекса физико-механических характеристик новых МС выявило сильные и слабые стороны модификаторов канифольных продуктов и модифицированных ими канифольных продуктов как ингредиентов МС. При отработке рецептур МС следует отдать предпочтение такой канифольной составляющей рецептуры, как диспропорционированная канифоль.

Введение

Рыночные отношения жесткой конкуренции в литейном производстве с быстрым обновлением продукции вызывают спрос на гибкие технологии получения отливок высокой точности и сложности. Здесь на помощь приходит метод литья по выплавляемым моделям. Метод представляет собой процесс, насчитывающий тысячи лет, начиная со времен древних Египта, Греции и Рима. Это по-прежнему лучший способ для получения сложных по форме изделий из различных металлов, например, для изготовления скульптур, ювелирных украшений, в стоматологии и, ко-

нечно, в промышленности. Возрастающий поток патентной информации в области литья по выплавляемым моделям свидетельствует о серьезном интересе к этой технологии практически всех ведущих машиностроительных компаний мира.

Важнейшим первым шагом метода является создание оригинальной рецептуры модели изделия. Промышленное использование технологии литья по выплавляемым моделям предполагает оптимизацию свойств ингредиентов модельных составов (МС) и, как результат, улучшение эксплуатационных характеристик модели. Для модификации воскового шаблона МС (нефтяные парафины, натуральные растительные или минеральные воски, синтетические воски) используют специальные добавки: различные смолистые материалы, получаемые при переработке нефти и сосновой живицы. Качество модели имеет фундаментальное значение для достижения надлежащего качества продукта: оно должно быть безупречным, с идеальной поверхностью, так как любой дефект поверхности будет продублирован в форме.

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 внешнем рынках.

Сотрудниками лаборатории органического катализа ГНУ «Институт физико-органической химии НАН Беларуси», ОАО «Завод горного воска» и кафедры «Технология нефтехимического синтеза и переработки пластических масс» УО «Белорусский государственный технологический университет» на протяжении ряда лет проводятся исследования в области модифицирования канифоли и ее использования в 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, полимерных и нефтехимических продуктов.

Метод литья по выплавляемым моделям благодаря преимуществу по сравнению с другими способами изготовления отливок получил значительное распространение в машиностроении и приборостроении. Метод позволяет максимально приблизить отливки к готовой детали, а в ряде случаев получить литую деталь, дополнительная обработка которой перед сборкой не требуется. Вследствие этого резко снижаются трудоемкость, стоимость изготовления изделий, уменьшается расход металла и инструмента, экономятся ресурсы.

Неоспоримыми фактами в пользу промышленного производства и разработки новых конкурентоспособных МС с улучшенными эксплуатационными свойствами являются: 1) точное литье всегда будет востребовано машиностроением; 2) на рынке Республики Беларусь, стран СНГ, США, Германии, Франции и др. присутствует широкий спектр МС с различными эксплуатационными характеристиками; 3) 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: НП завод (г. Оренбург), НП завод (г. Новочеркасск), ФРГП «Салют» (г. Москва), ООО Экохим (г. Шебекино), ООО «Карион-Сервис» (г. Днепропетровск, Украина) и т. д.

В Республике Беларусь единственным производителем МС является ОАО «Завод горного воска» (г. п. Свислочь). Производимые им МС являются экспортоориентированными и поставляются только на машиностроительные предприятия РФ. Они применяются для получения сложных по конфигурации отливок из любых литейных сплавов без механической обработки или с минимальной доводкой, что значительно снижает стоимость изготовления деталей за счет экономии металла, идущего в стружку, и сокращения объема механических работ. Однако по своим физико-механическим свойствам производимые отечественные

и российские МС уступают аналогичным зарубежным аналогам. Поэтому ввиду высокой значимости деталей машиностроения, производимых по технологии точного литья, крупнейшими моторостроительными предприятиями Российской Федерации в основном закупаются дорогостоящие составы из дальнего зарубежья производства фирм «Кинд Коллинз» и «Паракаст».

В зависимости от вида литья к МС предъявляются различные требования: минимальная зольность; однородная структура; возможность многократного использования; минимальное взаимодействие с огнеупорной оболочкой; плотность состава менее 1000 кг/м^3 ; минимальная продолжительность затвердевания МС в пресс-форме; хорошая текучесть МС в пастообразном состоянии; хорошая жидкотекучесть МС при выплавке из форм; относительно невысокая температура плавления (до $80 \text{ }^\circ\text{C}$); минимальная усадка при охлаждении и расширении при нагревании; обеспечение модели чистой и глянцевой поверхности; обеспечение детали после пресс-формы необходимой прочности и твердости во избежание деформации и повреждения на всех технологических операциях. Для лопаточного литья – более жесткие требования; для крупногабаритного литья – средние требования; для фасонного литья – менее жесткие требования.

1. Модельные составы для точного литья, содержащие полимерные, нефтехимические и канифольные продукты

С целью разработки новых высокоэффективных МС нами был проведен глубокий анализ патентной и научной литературы по рецептурам, способам получения и возможностям применения МС в литейном производстве для точного литья по выплавляемым моделям. Анализ литературы показывает, что наиболее распространены модельные массы, содержащие в качестве ингредиентов парафин, стеарин, буроугольный воск и целевые добавки [1].

Основными недостатками парафиностеариновых моделей являются значительная объемная и линейная усадка, высокий коэффициент объемного расширения при нагревании, низкая прочность и твердость. Из-за того, что тепловое расширение модель-

ной композиции опережает ее расплавление, в форме возникают трещины и требуется один или несколько слоев огнеупорного покрытия.

С целью снижения усадки и повышения прочности модели в состав модельной массы вводят твердый мелкодисперсный наполнитель – углеродосодержащий материал, который полностью выгорает при прокатке керамической формы [2]. Однако указанный модельный материал мало экономичен, так как не предполагает повторного применения.

Известен состав модельной массы [3], содержащий с целью снижения усадки и повышения прочности модели, сокращения времени ее выплавления высокотеплопроводный металл в порошкообразном виде при следующих соотношениях компонентов, мас. %: легкоплавкая органическая составляющая 25,0–60,0 (парафин, стеарин, буроугольный или торфяной воск либо их сочетание); высокотеплопроводный металл в порошкообразном состоянии 40,0–75,0 (алюминиевый порошок марок ПАК-3 или ПАК-4).

Для снижения усадки модельной композиции модельный материал используют в виде смеси порошков компонентов фракции 0,1–1,6 мм [4].

Предложены изделия для моделирования, получения литевых форм и их использования в любых других областях, получаемые путем горячего смешения воска и порошкообразного наполнителя. Данные модельные составы пригодны для многократного применения [5].

Повысить геометрическую и размерную точность модели можно за счет изготовления ее из порошкообразного парафина фракции 0,1–1,6 мм. Проводят холодное спекание композиции за счет прессования. Пористость модели при этом составит 3–10% [6].

Известна модельная композиция [7], в которую вводят до 40–70% воздуха. В результате удается повысить размерную и геометрическую точность моделей за счет стабилизации и уменьшения усадки модельной массы до 0,5–0,6% при расширении введенного воздуха, снизить расход модельной массы на 30–50%, снизить давление запрессовки с 2–5 атм. до 1 атм., уменьшить массу крупногабаритных моделей. Несмотря на появление син-

тетических материалов, наибольшее применение для изготовления выплавляемых моделей имеют естественные воски [8]. Модельный состав одной из таких композиций [9] содержит, мас. %: сырой парафин – 72,5; очищенный пчелиный воск – 15; сырой монтанвоск – 10; канифоль – 2,5.

Модельная восковая масса [10] используется при литье по выплавляемым моделям для изготовления ортопедических имплантантов с текстурированной поверхностью.

Известен воскообразный материал, содержащий углеводород с насыщенной цепью с соотношением содержания С:Н как 5,839:6,018, который используют для изготовления модели для метода литья по выплавляемым моделям [11].

Известен способ отливки деталей браслетов по выплавляемым восковым моделям [12], получения ювелирных изделий с драгоценными камнями [13]. Восковые модели используют также при отливке трубного соединения [14] и других изделий [15, 16].

Запатентован состав [17] для изготовления выплавляемых моделей, в котором пчелиный воск заменен дешевым микрокристаллическим воском (продукт переработки нефти, смеси парафиновых, изопарафиновых и нафтеновых углеводородов). Компоненты состава, мас. %: монтанвоск – 50; микрокристаллический воск – 30; церезин – 10; канифоль – 10.

Повысить чистоту поверхности моделей и отливок можно за счет применения композиции состава, мас. %: парафин – 20,0–30,0; полиэтилен – 1,0–2,0; триэтаноламин или дибутилфталат – 0,15–0,3; канифоль – 35,0–39,0; церезин – остальное. При этом улучшается однородность композиции при сохранении ею хороших прочностных свойств [18].

Известна парафиновая композиция [19] для литья по выплавляемым моделям, содержащая в качестве наполнителя полиэтилентерефталат в количестве 5–50% от массы композиционного материала. Полиэтилентерефталат уменьшает коэффициент температурного расширения композиции, что способствует повышению точности размеров отливки. Полиэтилентерефталат не реагирует с материалами формы, позволяет легко удалять композицию из формы, уменьшает опасность растрескивания оболоч-

ковой формы и при обжиге не образует значительного количества смолы.

Для повышения прочности моделей и снижения усадки в качестве наполнителя модельная композиция [20] содержит порошок графита и дополнительно канифоль и церезин при следующем соотношении ингредиентов, мас. %: буроугольный воск – 27–40; церезин – 10–16; канифоль – 30–40; графит – остальное.

Для многократного применения для изготовления выплавляемых моделей сложной объемной формы при получении точных художественных отливок используют состав [21], содержащий ненасыщенные углеводороды, в которых соотношение содержания углерода и водорода составляет 5,83:9,018, а общее содержание углерода и водорода в углеводороде составляет 98,5–100%.

При изготовлении лопаток турбин с внутренним охлаждением отливки получают литьем по выплавляемым моделям, которые имеют повышенное качество поверхности. Для этого в выплавляемой модели [22] в качестве наполнителя используют сферические частицы определенного материала. При этом уменьшается себестоимость производства отливки, улучшается качество поверхности, уменьшается процент разрушения литейных стержней. Размер частиц от 10 до 70 мкм. Сферические частицы требуют приложения меньшего усилия для заполнения полости формы.

Получить модели высокого качества (высокая точность размеров, чистота поверхности, стабильная геометрия) с последующим получением сложных тонкостенных моделей с глянцевой поверхностью и точной геометрией позволяет модельная композиция [23], содержащая мас. %: церезин – 15,0–29,0; полиэтиленовый воск – 15,0–20,0; сополимер этилена с винилацетатом (5–12 мас. %) – 1,0–5,0; вода – 2,0; парафин – остальное. Совместное соединение полимера и воды при заданном соотношении компонентов модельной композиции позволяет получать модели высокого качества.

Известна модельная композиция [24] на основе парафина и дополнительно содержащая полиэтилен и канифоль при следующих соотношениях ингредиентов, мас. %: парафин – 55,5–56,5;

буроугольный воск – 20,0–22,0; битум нефтяной – 6,0–7,0; полиэтилен – 3,5–4,5; канифоль – 10,0–13,0. Для уменьшения утяжин в модельную композицию может быть введен дополнительно полиэтиленовый воск ПВ-300 в количестве 5–7 мас.%.

Известна модельная композиция [25] для выплавляемых моделей на основе парафина, буроугольного воска, битума нефтяного, триэтанолamina и дополнительно содержащая полиэтилен, полиэтиленовый воск и канифоль при следующих соотношениях компонентов, мас. %: парафин – 44,0–46,0; буроугольный воск – 17,0–18,0; битум нефтяной – 5,0–6,0; триэтанолamin – 3,0–4,0; полиэтилен – 3,0–4,0; полиэтиленовый воск – 13,0–16,0; канифоль – 10,0–11,0.

Для изготовления по выплавляемым моделям лопаток газотурбинных установок применяют модельные композиции [26] на основе парафина и буроугольного воска, дополнительно содержащие полипропилен, асфальт бутановой деасфальтизации и канифоль при следующем соотношении ингредиентов, мас. %: парафин – 45,0–47,0; буроугольный воск – 21,0–22,0; полипропилен – 0,8–1,5; асфальт бутановой деасфальтизации – 12,0–13,0; канифоль – 17,5–20,2.

Известна модельная композиция для выплавляемых моделей [27], содержащая в качестве пластификатора воскообразную модельную массу, в качестве наполнителя – техническую мочеви́ну, в качестве эмульгатора – неионогенное поверхностно-активное вещество, калиевую селитру при следующем соотношении ингредиентов, мас. %: воскообразная модельная масса – 10,0–85,0; техническая мочеви́на – 9,0–70,0; неионогенное поверхностно-активное вещество – 5,0–10,0; калиевая селитра – 1,0–10,0. Использование данной модельной массы позволяет снизить энергозатраты, повысить прочность модели, сократить брак изделий.

Для получения качественных тонкостенных ажурных моделей толщиной менее 1 мм и снижения себестоимости композиции используют следующую рецептуру [28], мас. %: церезин – 18; полиэтилен – 1,6; нефтяной битум – 0,3; канифоль – остальное.

С целью улучшения смачиваемости огнеупорной суспензии, увеличения теплостойкости и прочности, а также понижения

коэффициента линейного расширения разработана композиция [29], содержащая, мас. %: синтетический церезин – 11; буроугольный воск – 6; тонкоизмельченная мочеви́на – 48; парафин – 30,5; канифоль – 4,5, а также композиция [30], содержащая, мас. %: парафин – 58; буроугольный воск – 30; полиэтилен – 2; канифоль – 10. Однако состав при повышенной температуре помещений имеет недостаточную прочность и повышенный процент усадки. С целью устранения вышеуказанных недостатков вместо полиэтилена используется полиэтиленовый воск. При этом соотношение компонентов в композиции [31] составляет, мас. %: парафин (основа) – $60 \pm 2,5$; буроугольный воск – 10 ± 1 ; полиэтиленовый воск – 20 ± 1 ; канифоль – 10 ± 1 .

Согласно изобретению [32], для повышения сопротивления изгибу и уменьшения линейной осадки был запатентован следующий состав, мас. %: нефтяной парафин – 45,0–55,0; буроугольный воск – 35,0–45,0; канифоль – 10,0–15,0.

Известен МС [33], содержащий, мас. %: касторовый воск – 30,0–60,0; парафин – 10,0–20,0; воск из рисовых отрубей – 5,0–20,0; полибутан – 2,0–10,0; канифоль – 5,0–20,0; а также состав [34], содержащий, мас. %: церезин – 20–22; монтанвоск – 10–12; парафин – 38–40; стеарин – 28–30.

Широкое применение нашел МС [35] на основе буроугольного воска, содержащий, мас. %: буроугольный воск – 45–55, церезин – 10–40, кристаллический воск – 15–45, стеарин – 5, неочищенный парафин – 15.

Для литья лопаток газотурбинных двигателей предложена модельная композиция [36], которая содержит парафин, буроугольный воск и поливинилбутиловый эфир в количестве 1,0–20,0% от общей массы композиции. Данная композиция обеспечивает получение сложных тонкостенных моделей высокой точности с повышенной прочностью и трещиностойкостью.

При изготовлении отливок ответственного назначения типа лопаток гидротурбинных двигателей, которые производятся методом литья по выплавляемым моделям, в модельный состав добавляют тугоплавкие вещества в качестве наполнителя, что требует изменения классической технологической схемы, а именно:

после расплавления парафина, церезина и полиэтиленового воска состав необходимо нагреть свыше 150 °С и добавить полистирол при строго определенной скорости перемешивания [37, 38].

Известна композиция [39] для изготовления моделей для литья лопаток газотурбинных двигателей. Композиция содержит твердый углеводород и/или воск в количестве 0,1–70,0 мас.%, и/или сополимер с температурой плавления до 300 °С в количестве 0,05–20,0 мас.%, а также нефтеполимерную смолу в количестве до 100,0 мас.%. Низкая температура каплепадения смолы, а следовательно, высокая жидкоподвижность позволяет получить модели отливок с повышенной геометрической точностью и твердостью.

Предложена композиция [40] для литья по выплавляемым моделям лопаток газотурбинного двигателя и других деталей сложной конфигурации. Композиция содержит твердый углеводород и/или воск в количестве 0,1–80,0 мас.%, и/или полимер с температурой плавления до 300 °С в количестве 0,05–30,0 мас.%, а также термополимерную смолу в количестве до 100,0 мас.%. Введение термополимерной смолы позволяет повысить прочность композиции для широкой номенклатуры моделей отливок с повышенной геометрической точностью.

Для получения модели пористостью 1,5–3,0% [41] проводят прессование порошкообразного парафина без предварительного нагрева формы. Модельный материал при этом спекается практически без фазовых деформаций с образованием открытой капиллярной пористости, которая компенсирует расширение модели в процессе ее нагрева при выплавке из керамической оболочки. При этом обеспечивается повышенная размерная и геометрическая точность моделей и отливок.

Известны следующие МС марок МАИ-9Ш [42] и МАИ-2Ш [43], содержащие в больших количествах канифоль, которая значительно улучшает термореактивные свойства, а также формоустойчивость моделей. Состав МАИ-9Ш содержит, мас. %: парафин – 9–20; полиэтилен – 1,0–4,0; церезин – 0,8–4,0; битум – 0,2–1,0; канифоль – 73–89; а состав МАИ-2Ш – церезин – 3,0–20,0; полиэтилен – 1,0–2,5; битум – 1,0–4,0; пек – до 10,0; канифоль – 77,0–89,0.

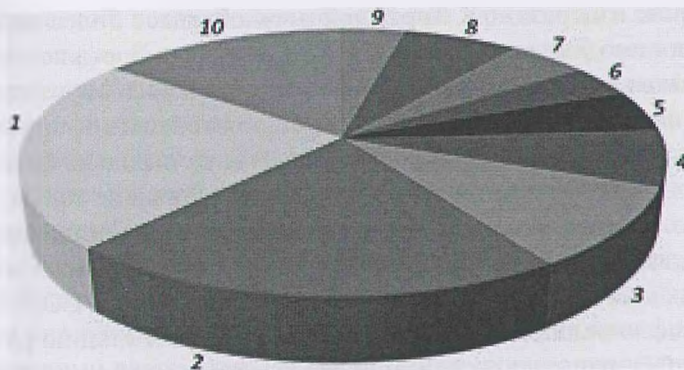


Рис. 1. Графическое изображение обобщенного группового состава МС: 1 – парафин; 2 – буроугольный воск; 3 – церезин; 4 –полиэтиленовый воск; 5 – торфяной воск; 6 – полимерные добавки; 7 – борная кислота; 8 – этилцеллюлоза; 9 – карбамид; 10 – канифоль

На рис. 1 представлен графический обобщенный групповой состав МС, включающий полный набор необходимых компонентов, которые в расплавленном состоянии находятся в гомогенном эмульгированном виде.

Как видно из данных рис. 1, наиболее известные МС содержат в качестве ингредиентов парафин, буроугольный воск, церезин, этилцеллюлозу, торфяной и полиэтиленовый воски, полистирол, карбамид, борную кислоту, канифоль.

Парафин придает моделям пластичность и устойчивость к образованию трещин. Он наиболее дешевый и недефицитный компонент МС. Буроугольный воск обладает высокой прочностью и твердостью, значительной хрупкостью, способствует образованию твердой блестящей поверхности модели. Церезин характеризуется более высокой пластичностью и теплостойкостью, чем парафин. Церезин хорошо сплавляется с парафином и стеарином при температуре 70–80 °С, с буроугольным воском – при 100–110 °С, с канифолью – при 140 °С. Этилцеллюлоза – разновидность простых эфиров целлюлозы, мелкокристаллический белый или светло-желтый порошок, применяется как пластификатор и упрочнитель парафиностеариновых составов, а также составов с ка-

нифолью и церезином. Торфяной воск обладает более высокой прочностью и теплостойкостью. К недостаткам торфяного воска относятся хрупкость, повышенная вязкость в расплавленном состоянии. Полиэтилен увеличивает термостойкость и прочность МС, хорошо сплавляется со стеарином и канифолью. Полистирол – термопластичный материал, используемый не только в качестве самостоятельного материала для изготовления моделей, но и как компонент модельного состава, повышающий его теплостойкость и механическую прочность. Карбамид – $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ – техническая мочеви́на, при нагреве не проходит стадию размягчения. Обеспечивает малую линейную усадку и высокую прочность модели. Борная кислота также обеспечивает малую линейную усадку и высокую прочность модели. Канифоль (хрупкая стекловидная масса) состоит в основном из смоляных кислот. Применяется для придания МС повышенной прочности и термостойкости (теплоустойчивости). При большом содержании канифоли в МС он приобретает хрупкость, прилипает к оснастке, утрачивает технологические свойства при многократном использовании.

В настоящее время в рецептурах МС на ОАО «Завод горного воска» кроме традиционно используемых нефтехимических продуктов применяется живичная канифоль. В МС содержание канифоли составляет от 5 до 15 мас.% [44].

Присутствующие в канифоли смоляные кислоты (абиетиновая, левопимаровая, палюстровая, неоабиетиновая, дегидроабиетиновая, пимаровая, изопимаровая) придают ей уникальные свойства: стойкость к воздействию воды; высокие пленкообразующие свойства; растворимость во многих органических растворителях; хорошее совмещение со многими полимерными материалами; пластичность, относительная адгезия.

Однако недостатками канифоли являются: кристаллизация в растворах, полимерных композициях, пропиточных составах и в маслах вследствие большого содержания в канифоли абиетиновой кислоты; относительно не высокие устойчивость к термоокислительной деструкции, теплоустойчивость, стойкость к окислению кислородом воздуха в полимерных композициях. В виду того, что сосновая живица является сезонным продуктом (добы-

шествует весной, летом и осенью), а также в различных географических местах (Беларусь, Россия, Китай, Бразилия), получаемая из нее канифоль обладает различным химическим составом и различными физико-химическими свойствами.

Одним из путей, повышающих эксплуатационные свойства МС и делающих их стабильными, является использование в композициях модифицированных канифолей. Проведенные нами работы (1990–2005 гг. в УО БГТУ, ИФОХ НАН Беларуси, ХТЦ НАН Беларуси, ИХНМ НАН Беларуси) показали, что в зависимости от глубины химического модифицирования канифоли органическими реагентами (реакции: диспропорционирования, полимеризации, конденсирования параформом или диенофильными кислотами, этерификации, амидизации и имидизации) можно получить продукты, обладающие высокой пластичностью, устойчивостью к термоокислительной деструкции, высокой вязкостью, температурой размягчения, высокими пленкообразующими свойствами, отсутствием склонности к кристаллизации и во многих случаях низким кислотным числом (КЧ) (для канифоли КЧ = 160–170 мг КОН/г, для модифицированной канифоли КЧ = 5–6 мг КОН/г). По своим физико-химическим свойствам модифицированная канифоль выгодно отличается от канифоли. Для ее получения (в зависимости от модификации) необходим температурный интервал 140–270 °С. Так, ранее проведенные поисковые работы по использованию модифицированной канифоли – диспропорционированной канифоли – в МС показали, что последняя значительно улучшает эксплуатационные свойства МС.

2. Катализаторы диспропорционирования канифоли

Процесс диспропорционирования канифоли основан на межмолекулярном перераспределении водорода в молекулах смоляных кислот. Смоляные кислоты в определенных условиях могут дегидрироваться и гидрироваться одновременно без притока водорода извне. Это осуществляется за счет отщепления молекул водорода от одних молекул смоляных кислот и присоединения к другим. В результате реакции диспропорционирования образуются де-, ди- и тетрагидроабетиновые кислоты (см. рис. 2).

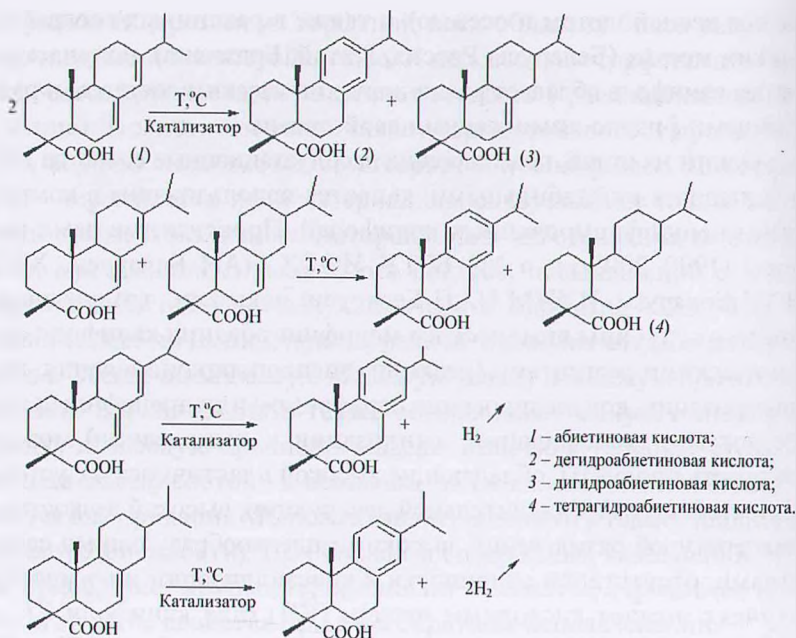


Рис. 2. Диспропорционирование H₂ в живичной канифоли в присутствии йод-содержащего катализатора

Смесь этих кислот устойчива к окислению. Обязательными условиями при проведении процесса диспропорционирования канифоли являются высокая температура (180–300 °C) и присутствие различных катализаторов. Для диспропорционированной канифоли характерны следующие физико-химические свойства: кислотное число и число омыления находятся в пределах 148–161 и 153–164 мг КОН/г соответственно, температура размягчения – 68–83 °C, содержание неомыляемых веществ – 9,4–11,3%. Такая канифоль имеет марки N,W,W-X [45].

Согласно литературным данным, для диспропорционирования канифоли используются катализаторы многократного применения, и в частности, палладий, нанесенный на уголь БАУ-3 [46, 47, 48, 49].

Такой класс катализаторов обладает рядом достоинств и недостатков.

К достоинствам относят:

- глубокое диспропорционирование смоляных кислот с сопряженными двойными связями;
- низкие температуры диспропорционирования;
- многократное применение катализатора;
- незначительное протекание процессов декарбоксилирования смоляных кислот, вследствие чего диспропорционированная канифоль обладает высокими кислотным числом и температурой размягчения.

К недостаткам относят:

- применение специального технологического оборудования;
- большой расход катализатора;
- отравление катализатора в процессе реакции и вместе с ним обязательная регенерация катализатора;
- унос благородного металла с поверхности активированного угля.

В связи с этим актуально использование катализаторов однократного применения. При этом не требуется специальное технологическое оборудование. Широкое распространение в качестве эффективных катализаторов диспропорционирования получили йод и йодсодержащие соединения.

Так, известен способ диспропорционирования канифоли с использованием йода в качестве катализатора [50]. Процесс проводят в растворителе при температуре 180–220 °С. Протекание процесса при сравнительно низком температурном режиме позволяет получить высокую степень конверсии смоляных кислот канифоли и снизить уровень остаточной абиетиновой кислоты. Модифицированная канифоль характеризуется содержанием абиетиновых кислот 0,8–8% и кислотным числом $KЧ = 158–169$ мг КОН/г.

Известен также способ диспропорционирования таллового масла в присутствии 0,01–1,5% йодида натрия, йодида калия и 0,01–3,0% серы в качестве катализатора при 235 °С в течение 4 ч в атмосфере азота [51].

Известен способ диспропорционирования канифоли с использованием в качестве катализатора йода или йодсодержащего со-

единения с последующим добавлением фосфатов калия в количестве 0,05–1,0% при температуре 250–300 °С [52].

Способ получения модифицированного канифольного продукта на основе таллового масла в присутствии йода (0,1–1,0 мас.%) в среде инертного газа при 2-стадийном нагревании до 210 °С и повышенном давлении до 3 атм представлен в источнике [53].

Известен способ диспропорционирования канифоли, таллового масла или их смеси с использованием в качестве катализатора гексагидрата хлорида или бромида железа и йода [54].

Процесс диспропорционирования канифоли или таллового масла ведут путем нагрева последних в присутствии катализатора, содержащего йод, соединения железа и аммиака, соли аммония или амина [55].

Предложен способ диспропорционирования смесей жирных и смоляных кислот [56] путем нагревания при температуре 230–260 °С в течение 1–5 ч в присутствии 0,5–2% 2,2'-тиобис(4-метил-6-трет-бутилфенол) и йода, взятых в соотношении 1:1–20:1.

Известен способ диспропорционирования ненасыщенных кислот [57], согласно которому смесь жирных кислот и канифоли (или таллового масла) нагревают в присутствии 0,5–3% серы и 0,075–0,3% йода при температуре 180–250 °С в течение 2–3 ч и получают продукт с массовой долей абиеиновой кислоты менее 1% и жирных кислот с неконъюгированными двойными связями менее 2%. Согласно вышеизложенному, нами для дальнейшей работы были выбраны йодсодержащие катализаторы.

3. Получение и исследование свойств модельных составов для точного литья с использованием модифицированной канифоли

Для получения диспропорционированной канифоли была использована сосновая живичная канифоль (СЖК) (ОАО «Лесохимик», г. Борисов, партия № 53, $T_p = 73^\circ\text{C}$, КЧ = 172 мг КОН/г) и, согласно аналитического обзора, в качестве катализатора – I₂. Физико-химические свойства полученных образцов диспропорционированной живичной канифоли и ее солей определяли по

методике [58]. Ввиду того, что на производстве при заливке в пресс-формы МС подвергаются тепловым нагрузкам в интервале температур 100–200 °С и выше, содержащиеся в них канифольные продукты подвергаются процессам термоокислительной деструкции, что отрицательно сказывается на эксплуатационных свойствах самих МС. Поэтому данные о термостабильности канифолей и их солей необходимы при разработке новых МС.

Для определения величины параметров термоокислительной деструкции канифолей СЖК и ДЖК были использованы методы динамической термогравиметрии [59]. Данные исследований приведены в табл. 1.

Таблица 1. Состав и физико-химические характеристики диспропорционированной канифоли

Образец	Продолжительность диспропорционирования, ч	Состав смоляных кислот		Свойства продукта		$T_{д}^{дтг}$	$T_{д}^{дта}$	$T_{д}^{ср}$	$E_{д}$, кДж·моль ⁻¹
		кислоты с сопряженными двойными связями	смесь де-, ди- и тетрагидроабитиновой кислот	$T_{р}$, °С	КЧ, мг КОН/г	°С			
СЖК	—	77,2	5,2	72,0	172,0	230,0	210,0	220,0	70,0
ДЖК _{0,5}	0,5	45,9	38,3	69,0	168,0	245,0	260,0	252,5	80,0
ДЖК ₁	1	17,0	68,9	67,0	165,0	263,0	275,0	269,0	91,0
ДЖК ₂	2	9,7	66,8	65,0	163,0	272,0	290,0	281,0	100,0
ДЖК ₃	3	5,0	71,0	62,0	159,0	264,0	280,0	272,0	96,0
ДЖК ₄	4	3,0	73,0	60,0	156,0	262,0	278,0	270,0	91,0

Примечание. 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 $P = 20\text{--}30$ мм. рт. ст.; $T_{р}$ – температура размягчения образцов (°С); КЧ – кислотное число, мг КОН/г; $T_{д}^{дтг}$ – температура начала отклонения кривой дифференциальной термогравиметрии; $T_{д}^{дта}$ – температура начала экзотермического эффекта на кривой ДТА, связанного с началом окисления; $T_{д}^{ср} = (T_{д}^{дтг} + T_{д}^{дта}) / 2$ – температура деструкции по усредненным данным кривых ДТГ и ДТА; $E_{д}$ – энергия активации термоокислительной деструкции.

Исследования проведены на дериватографе фирмы MOM типа ОД-103 в режиме программированного нагрева образца. Образец массой 0,1 г нагревали в платиновом тигле на воздухе со скоростью 5 град/мин. Шкала весов 100 мг, гальванометра ДТА-1/3, гальванометра ДТГ-1/10.

Как видно из данных табл. 1, с увеличением времени диспропорционирования канифоли наблюдается максимальное снижение в ней содержания смоляных кислот с сопряженными двойными связями до 3,0–9,7% и увеличение содержания термостабильных де-, ди- и тетрагидроабетиновых кислот до 73,0–66,8% (продолжительность реакции 2–4 ч, температура 220 ± 5 °С, содержание йодсодержащего катализатора 0,5–1,0 мас.%). Наиболее термостабильным образцом является канифоль ДЖК₂ ($T_d^{cp} = 281,0$ °С). 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_r , кислотное число КЧ и устойчивость к термоокислительной деструкции T_d^{cp} исследуемых образцов диспропорционированной канифоли.

Канифоль состоит из лабильных смоляных кислот, которые легко превращаются друг в друга и различные соединения, что сказывается на качестве продукции, поэтому требуются надежные и экспрессные методы их контроля. В настоящее время для анализа смоляных кислот используются различные методы хроматографии. Однако эти методы имеют ряд недостатков: 1) смоляные кислоты необходимо переводить в метиловые эфиры; 2) не все компоненты смеси разделяются; 3) возможно разложение смоляных кислот в колонке из-за высокой температуры. Ранее нами было предложено использовать метод ЯМР для анализа составов бальзамов из живицы сосны обыкновенной [60], а также самой живицы [61]. Метод ЯМР, приведенный в работах [60, 61], показал эффективность его использования для анализа смоляных кислот канифоли.

Химические составы СЖК и ДЖК были установлены методом ЯМР ^1H и C^{13} [62, 63] 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 C^{13}). Химические сдвиги сигналов протонов соединений определяли по сигналу CHCl_3 ($\delta = 7,27$ м. д., примесь CDCl_3), а химические сдвиги C^{13} измеряли относительно сигнала растворителя ($\delta = 77,7$ м. д.). Для идентификации и количественного определения содержания смоляных кислот были записаны спектры индивидуальных кислот: абиетиновой (1), дегидроабиетиновой (2), изопимаровой (3), левопимаровой (4), неоабиетиновой (5), палюстровой (6), пимаровой (7) и дигидроабиетиновой (8).

На рис. 3, *а* показан спектр ЯМР ^1H сосновой живичной канифоли, состоящий из областей поглощения ароматических, олефиновых и алифатических протонов. Видно, что наиболее удобны для анализа первые две области (рис. 3, *б*). Цифрами обозначены линии, принадлежащие соответствующим смоляным кислотам.

Рис. 4, *а* отображает ^{13}C ЯМР-спектр этого же образца. Поскольку все линии практически индивидуальны, для анализа можно использовать весь спектр, но наиболее удобна область поглощения ароматических и олефиновых углеродов (рис. 4, *б*). Здесь, как и на рис. 3, *б*, цифрами обозначены линии поглощения соответствующих смоляных кислот.

На рис. 5, *а* показан ^1H ЯМР-спектр диспропорционированной канифоли (область ароматических и олефиновых протонов).

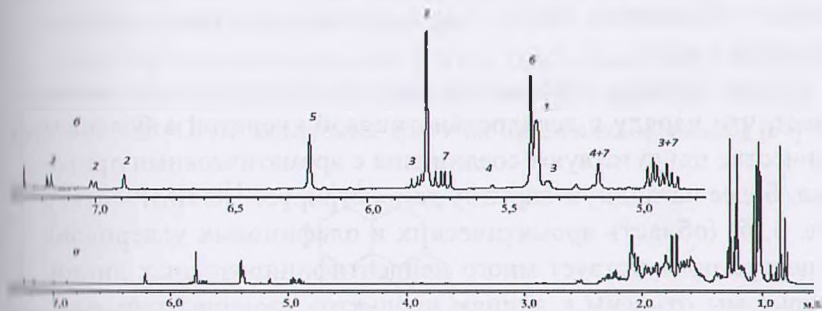


Рис. 3 ЯМР ^1H спектр раствора сосновой живичной канифоли в CDCl_3 : *а* – полный спектр; *б* – область ароматических и олефиновых протонов

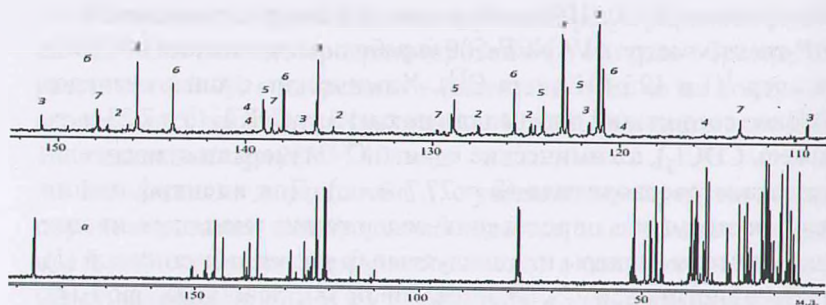


Рис. 4. ^{13}C ЯМР-спектр раствора сосновой живичной канифоли в CDCl_3 : а – полный спектр; б – область ароматических и олефиновых углеродов

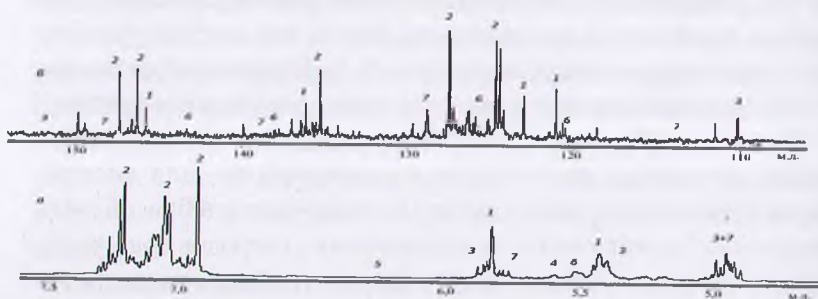


Рис. 5 ЯМР-спектр раствора диспропорционированной канифоли в CDCl_3 (область ароматических и олефиновых сигналов): а – ^1H -спектр, б – ^{13}C -спектр

Цифрами обозначены линии, принадлежащие протонам соответствующих кислот.

Анализ области поглощения ароматических протонов показывает, что наряду с дегидроабетиновой кислотой в большом количестве присутствуют соединения с ароматическими протонами. Более наглядную картину демонстрирует ^{13}C ЯМР-спектр (рис. 5, б) (область ароматических и олефиновых углеродов). В спектре присутствует много неидентифицированных линий, которые мы относим к линиям продуктов изомеризации дегидроабетиновой кислоты.

Состав канифолей СЖК и ДЖК представлен в табл. 2.

Таблица 2. Состав канифолей

Образец	Состав, %	
	СЖК	ДЖК
Абиетиновая кислота	35,1	2,6
Левопимаровая кислота	1,5	—
Пальюстровая кислота	24,3	7,1
Исоабиетиновая кислота	16,3	—
Изопимаровая кислота	5,0	7,7
Пимаровая кислота	10,4	3,9
Дегидроабиетиновая кислота	5,2	60,4
Дигидроабиетиновая кислота	—	6,4
Тетрагидроабиетиновая кислота	—	—
Компоненты неустановленного состава	2,2	11,9

Как видно из данных табл. 2, канифоль ДЖК отличается от канифоли СЖК большим содержанием в ней дегидроабиетиновой – 60,4% и дигидроабиетиновой – 6,4% кислот (термостабильные кислоты) и низким содержанием абиетиновой кислоты – 2,6% (менее термостабильная кислота). Известно, что дигидроабиетиновая кислота существует в виде трех изомеров, отличающихся положением двойной связи. Нам удалось идентифицировать одну из них, строение которой представлено на рис. 6.

На рис. 5, б показаны два углеродных сигнала двойной связи этой кислоты. Для отнесения сигналов двух других кислот необходимы дополнительные исследования. Мы их отнесли к компонентам неустановленного состава.

Далее на основе канифолей СЖК и ДЖК были получены их термостабильные алканоламиновые соли в расплаве при температуре 110–120 °С. Используемые для этих целей алканоламины [64] –

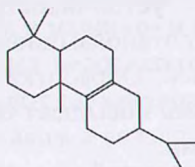


Рис. 6. Изомер дигидроабиетиновой кислоты

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 110–120 °С алканол амины реагируют с карбоновыми кислотами или их ангидридами с образованием термостабильных солей.

Данные динамической термогравиметрии исследованных канифолей и их солей приведены в табл. 3.

Таблица 3. Параметры термостойкости солей канифолей по данным динамической термогравиметрии

Образец	$T_d^{дтг}$	$T_d^{дта}$	$T_d^{ср}$
	°С		
СЖК	230	210	220
ЭАССЖК	260	270	265
ДАССЖК	288	292	290
ТАССЖК	314	310	312
ДЖК	272	290	281
ЭАСДЖК	288	355	322
ДАСДЖК	315	380	348
ТАСДЖК	324	389	357
НФПС	210	190	200

П р и м е ч а н и е. ЭАССЖК и ЭАСДЖК – этаноламинная соль СЖК и ДЖК соответственно; ДАССЖК и ДАСДЖК – диэтанол аминная соль СЖК и ДЖК соответственно; ТАССЖК и ТАСДЖК – триэтанол аминная соль СЖК и ДЖК соответственно; НФПС – нефтеполимерная смола.

Как видно из данных табл. 3, по всем критериальным параметрам: $T_d^{дтг}$, $T_d^{дта}$, $T_d^{ср}$ – устойчивость к термоокислительной деструкции возрастает от этаноламинных солей до триэтанол аминных солей канифолей. Обработка канифолей этанол-, диэтанол-, триэтанол аминами повышает ее устойчивость к термоокислительной деструкции.

Так, абсолютные значения $T_d^{ср}$ для исследованных солей: ЭАССЖК в среднем на 45 °С выше, для ДАССЖК в среднем на

70 °С выше, для ТАССЖК в среднем на 92 °С выше, для ЭАСДЖК в среднем на 41 °С выше, для ДАСДЖК в среднем на 67 °С выше, для ТАСДЖК в среднем на 76 °С выше по сравнению со значением T_d^{cp} для исходных СЖК и ДЖК. При этом с увеличением молекулярной массы вводимого в реакцию солеобразования пинноспирта от 61,08 (этаноламин) до 149,18 (триэтаноламин) наблюдается соответствующее увеличение значения T_d^{cp} у получаемой соли.

Все исследованные соли канифолей по степени устойчивости к термоокислительной деструкции можно расположить соответственно в ряд в порядке убывания:

ТАССЖК > ДАССЖК > ЭАССЖК > СЖК > НФПС;
ТАСДЖК > ДАСДЖК > ЭАСДЖК > ДЖК > НФПС.

Из данных табл. 3 видно, что наиболее устойчивы к термоокислительной деструкции триэтаноламиновые соли канифоли СЖК и ДЖК. Алканоламиновые соли ДЖК более термостабильны, чем аналогичные соли СЖК.

Таким образом, на основании проведенных исследований [65, 66, 67, 68, 69] можно рекомендовать использовать при разработке новых рецептур МС в качестве термостабильных пластифицирующих добавок алканоламиновые соли канифолей СЖК и ДЖК. Для наработки экспериментальных образцов МС использовали канифоли СЖК и ДЖК. В качестве аналогов рассмотрены модельные составы марок ЗГВ-103 и ЗГВ-107 [44, 70].

Производимый на ОАО «Завод горного воска» МС ЗГВ-107, полученный по способу [44], обладает недостаточно высокими эксплуатационными свойствами, в частности по теплоустойчивости и пределу прочности, и вследствие этого имеет ограниченную область применения в машино- и приборостроении. Одной из причин вышеуказанных недостатков МС является использование в его рецептуре нефтеполимерных смол, обладающих различным групповым составом и вследствие этого нефиксированными физико-химическими свойствами (кислотным числом, температурой размягчения, вязкостью, T_d^{cp}) [71].

Так, нефтеполимерная смола (НФПС) представляет собой продукт термической сополимеризации фракции жидких продуктов пиролиза фракции С9 (стирола, винилтолуола, дициклопентадиена, индена, α -метилстирола). В зависимости от применяемой технологии НФПС может состоять из смеси сополимеров: винилбензола с винилтолуолом, стирола с винилтолуолом (ИК-серия ВТ № 001704), винилбензола с инденом, стирола с инденом (ИК-серия ВТ № 001705) или винилбензола с дициклопентадиеном, стирола с дициклопентадиеном (ИК-серия ВТ № 001706).

Хотя НФПС относится по ГОСТ 12.1.007 к 4-му классу опасности, при нагревании выше 140 °С она выделяет в воздушную среду стирол и ксилол. В рецептуре МС [44] содержание НФПС составляет 10–17 мас.%. Превышение ПДК стирола и ксилола в воздухе вызывает поражение глаз, носа, горла, почек и печени [71]. НФПС не является термостабильным продуктом. Ввиду того, что на производстве при заливке в пресс-формы МС подвергаются тепловым нагрузкам в интервале температур 100–200 °С и выше, использование НФПС в их рецептуре нецелесообразно.

Как видно из данных табл. 3, получаемые алканоламиновые соли канифолей обладают более высокими термостабильными свойствами по сравнению с НФПС.

Для получения экспериментальных МС в расплав нефтехимических продуктов, согласно рецептурам, при 100–110 °С вводят канифоль СЖК или ДЖК и сплавляют с композицией. Далее вводят алканоламины и при 105–115 °С тщательно перемешивают все компоненты до образования (получения) модельного состава. Конечный продукт выливают в картонные формы, где он окончательно застывает.

Наработанные экспериментальные образцы МС прошли лабораторные испытания по расширенной номенклатуре показателей в лабораториях БГТУ [72, 73, 74]. Стендовые испытания образцов МС были проведены в ЦЗЛ ОАО «Завод горного воска» по методике [70].

Для проведения испытаний по методикам [72, 73, 74] из экспериментальных образцов МС методом свободной заливки в сталь-

ные хромированные формы были получены лопатки и бруски, которые были подвергнуты механическому воздействию.

Результаты испытаний приведены в табл. 4. Данные получены в лабораториях УО БГТУ.

Как видно из данных табл. 4, I серия составов МС-1–МС-3 содержит в своем составе алканоламиновые соли СЖК, II серия составов МС-4–МС-6 содержит в своем составе алканоламиновые соли ДЖК. Состав ЗГВ-107 – прототип [44], вместо соли каифоли содержит НФПС.

В сериях I и II наблюдаются идентичные закономерности в изменениях физико-механических характеристик экспериментальных МС. Так, с увеличением молекулярной массы алканоламина от этаноламина (61,08) к триэтаноламину (149,18) наблюдаются снижение величин для I серии: σ_T : 4,79–3,46 МПа; σ_p : 4,79–3,46 МПа; σ_{II} : 8,98–5,47 МПа и соответственно для II серии: σ_T : 3,85–3,57 МПа; σ_p : 3,87–2,89 МПа; σ_{II} : 7,09–4,87 МПа.

Таблица 4. Физико-механические свойства экспериментальных МС, изготовленных по рецептуре ЗГВ-107

№ серии	№ п/п	Образец	Алканола= мпиновая соль, входящая в МС*	Температура каплепадения, T_c , °С	Предел текучести, σ_T , МПа	Предел прочности, σ_p , МПа	Напряжение при изгибе, σ_{II} , МПа
I	1	МС-1	ЭАССЖК	92,0	4,79	4,79	8,98
	2	МС-2	ДАССЖК	88,0–88,5	4,49	4,29	6,72
	3	МС-3	ТАССЖК	89,0–91,0	3,46	3,46	5,47
II	4	МС-4	ЭАСДЖК	91,5	3,85	3,87	7,09
	5	МС-5	ДАСДЖК	91,0	3,70	3,67	5,67
	6	МС-6	ТАСДЖК	88,0–90,5	3,57	2,89	4,87
III	7	ЗГВ-107 [44]	Смола НФПС	92,0	3,2	2,6	4,0

* Содержание алканоламиновой соли в МС составляет 15 мас.%.

При этом МС I серии по физико-механическим характеристикам превышают на 15–20% соответствующие характеристики МС II серии. Следует отметить, что составы I и II серий по физико-механическим характеристикам превосходят прототип ЗГВ-107 [44].

В табл. 5 приводятся физико-механические характеристики МС, испытанных по методике [70]. Данные получены в ЦЗЛ ОАО «Завод горного воска».

Для этого из экспериментальных составов методом запрессовки под давлением при помощи гидравлического пресса в пресс-формах были получены бруски, которые затем подвергли механическому воздействию.

Таблица 5. Физико-механические свойства экспериментальных МС

№ серии	№ п/п	Образец	Предел прочности при статическом изгибе, температура (19±1)°С, $\sigma_{\text{из}}$, МПа	Теплоустойчивость, T_y , °С	Массовая доля золы, мас.%, не более	Температура каплепадения, T_k , °С	Усадка, У, %
I	1	МС-1	9,5	41,0	0,031	92,0	0,98
	2	МС-2	9,22	42,0	0,03	88,0–88,5	0,98
	3	МС-3	9,0	43,0	0,08	91,0	0,96
II	4	МС-4	8,7	42,0	0,02	91,5	0,95
	5	МС-5	8,6	44,0	0,018	91	0,95
	6	МС-6	8,5	47,0	0,07	90,5	0,83
III	7	ЗГВ-107 [44]	5,5–6,2	38,0–40,0	0,05–0,1	80,0–87,0	0,8–1,1

Как видно из данных табл. 5, в первых двух сериях МС наблюдаются идентичные закономерности в изменениях физико-механических характеристик экспериментальных составов.

Так, с увеличением молекулярной массы алканоламина, используемого для модификации канифоли в процессе получения МС, наблюдаются снижение предела прочности и увеличение теплоустойчивости соответственно для каждой из серий: $\sigma_{\text{из}}$: 9,5–9,0 МПа и 8,7–8,5 МПа; T_y : 41–43 °С и 42–47 °С.

Как видно, МС I серии обладают большей прочностью примерно на 15–20%, чем МС II серии. В то же время МС II серии более теплоустойчивы, чем МС I серии. Такое поведение в изменении свойств МС, очевидно, можно объяснить природой и физико-химическими свойствами алканоламиновых солей СЖК и ДЖК, которые в дальнейшем и определяют прочность и теплоустойчивость МС.

По физико-механическим свойствам экспериментальные МС-1–МС-6 по пределу прочности и теплоустойчивости превосходят прототип ЗГВ-107 [44].

Как видно из табл. 4 и 5, данные исследований МС, полученные при использовании разных методик [70, 72, 73, 74] в лабораторных и стендовых испытаниях, подтверждают достоверность результатов и дополняют друг друга.

Далее на основе наиболее термостабильных солей ТАССЖК и ТАСДЖК с различным их содержанием от 4,0 до 26,3% были получены экспериментальные МС, рецептуры которых приведены в табл. 6.

Таблица 6. Состав и физико-механические характеристики МС

Пример	Заявляемый состав, мас.%			Физико-механические характеристики				
	нефтехимические продукты	СЖК/ДЖК	триэтанолламин	предел прочности при статическом изгибе при температуре (19±1) °С, $\sigma_{из}$, МПа	теплоустойчивость, T_p , °С	массовая доля золь, мас.%	температура каплепадения, T_c , °С	линейная усадка, У, %
Составы, полученные с использованием СЖК								
1	100,0	–	–	10,5	38,0	0,13	98,0	1,2
2	96,0	2,5	1,5	10,1	39,0	0,12	97,0	1,1
3	92,5	5,0	2,5	9,8	41,0	0,10	95,0	1,0
4	89,0	7,5	3,5	9,5	42,0	0,09	93,0	0,98
5	85,0	10,0	5,0	9,0	43,0	0,08	91,0	0,9
6	81,5	12,5	6,0	8,6	44,0	0,07	90,0	0,8
7	77,5	15,0	7,5	8,4	45,0	0,06	89,5	0,85
8	73,7	17,5	8,8	7,0	47,0	0,05	88,0	0,9
Составы, полученные с использованием ДЖК								
9	100,0	–	–	10,5	38,0	0,13	98,0	1,2
10	96,0	2,5	1,5	9,6	40,0	0,11	97,0	1,1
11	92,5	5,0	2,5	9,4	43,0	0,09	93,0	1,0
12	89,0	7,5	3,5	9,1	44,0	0,08	91,0	0,85
13	85,0	10,0	5,0	8,5	47,0	0,07	90,5	0,8
14	81,5	12,5	6,0	8,2	48,0	0,06	89,5	0,9
16	77,5	15,0	7,5	8,0	48,0	0,05	88,0	0,8
17	73,7	17,5	8,8	6,5	49,0	0,05	87,5	0,85
18	Прототип ЗГВ-107 [44]			5,5–6,2	38,0–40,0	0,05–0,1	80,0–87,0	0,8–1,1

При этом соотношение в них нефтехимических продуктов и канифоли (примеры 2–8 и 10–17) были рассчитаны пропорционально рецептуре МС, приведенной в примере 1.

Определение физико-механических характеристик МС проводили по методике [70] в ЦЗЛ ОАО «Завод горного воска».

Как видно из данных табл. 6, введение в рецептуры МС (примеры № 2–8) сосновой живичной канифоли от 2,5 до 17,5 мас.%, что соответствует содержанию соли ТАССЖК от 4,0 до 26,3 мас.% (массовый процент соли канифоли определяется суммарным содержанием массовых процентов канифоли и триэтанолamina), значительно улучшает физико-механические характеристики состава. Так, по величинам линейной усадки, температуры каплепадения и массовой доли золы экспериментальные составы соответствуют требованиям ТУ РБ 00203358.003–98 [70].

С увеличением введения в МС канифоли СЖК, а значит, и с повышением содержания в нем соли ТАССЖК, значительно увеличивается теплоустойчивость МС с 38,0 до 47,0 °С. Однако при этом наблюдается снижение предела прочности при статическом изгибе МС с 10,5 до 7,0 МПа.

Наиболее оптимальными МС являются составы, рецептуры которых приведены в примерах № 3–7. По своим физико-механическим характеристикам эти МС (пределу прочности 9,8–8,4 МПа и теплоустойчивости 41,0–45,0 °С) значительно превосходят прототип ЗГВ-107 [44].

Как видно из данных табл. 6, введение в рецептуры МС (примеры № 10–17) диспропорционированной канифоли от 2,5 до 17,5 мас.%, что соответствует содержанию соли ТАСДЖК от 4,0 до 26,3 мас.% (массовый процент соли канифоли определяется суммарным содержанием массовых процентов канифоли и триэтанолamina), также значительно улучшает физико-механические характеристики состава. Так, по величинам линейной усадки, температуры каплепадения и массовой доли золы экспериментальные составы соответствуют требованиям ТУ РБ 00203358.003–98 [70].

С увеличением введения в МС канифоли ДЖК, а значит, и с повышением содержания в нем соли ТАСДЖК значительно увели-

чивается теплоустойчивость МС с 38,0 до 49,0 °С. Однако при этом наблюдается снижение предела прочности при статическом изгибе МС с 10,5 до 6,5 МПа.

Наиболее оптимальными МС являются составы, рецептуры которых приведены в примерах № 11–16. По своим физико-механическим характеристикам эти МС (пределу прочности 9,4–8,0 МПа и теплоустойчивости 43,0–48,0 °С) значительно превосходят прототип состав ЗГВ-107 [44].

Опытные образцы МС, полученные с использованием триэтаноламиновых солей СЖК и ДЖК, прошли успешные лабораторные исследования и были рекомендованы для их расширенных производственных испытаний на машиностроительных предприятиях Российской Федерации.

Таблица 7. Состав и физико-механические свойства модельных составов

№ п/п	Пример	Заявляемый состав, мас.%			Физико-механические характеристики				
		Нефтехимические продукты	ДЖК	Триэтаноламин	предел прочности при статическом изгибе при температуре (19±1) °С, $\sigma_{\text{из}}$, МПа	теплоустойчивость, $T_{\text{у}}$, °С	массовая доля зола, мас.%	температура каплепадения, $T_{\text{к}}$, °С	линейная усадка, У, %
1	МС-7	100,0	—	—	9,5	34,0	0,14	99,0	1,2
2	МС-8	96,0	2,5	1,5	9,0	38,0	0,12	97,0	1,1
3	МС-9	92,5	5,0	2,5	8,8	40,0	0,10	93,0	1,0
4	МС-10	89,0	7,5	3,5	8,5	42,0	0,07	92,0	0,9
5	МС-11	85,0	10,0	5,0	8,0	43,0	0,05	91,0	0,8
6	МС-12	81,5	12,5	6,0	6,5	44,0	0,05	89,0	0,9
7	МС-13	77,5	15,0	7,5	6,0	47,0	0,05	87,0	0,8
8	ЗГВ-103 [44]	87,0	10,0*	3,0	7,0	39,0	0,10	95,0	0,9

* В рецептуре МС использована немодифицированная канифоль.

В настоящее время на ОАО «Завод горного воска» производится также МС ЗГВ-103 [44], в рецептуру которого входит СЖК и дополнительно церезин. В процессе получения МС канифоль модифицируют триэтаноламином с образованием триэтанола-

миновой соли канифоли, которая, в свою очередь, в рецептуре МС выполняет роль пластификатора. Согласно выше проведенным исследованиям, с целью повышения теплоустойчивости состава, расширения диапазона его применения в литейной промышленности нами были наработаны экспериментальные МС (аналогичного типа) с использованием наиболее термостабильной соли ТАСДЖК с различным ее содержанием в рецептуре.

Рецептуры наработанных МС приведены в табл. 7.

При этом соотношения в них нефтехимических продуктов и канифоли ДЖК (образцы 2–7) были рассчитаны пропорционально рецептуре МС, приведенной в образце 1.

Определение физико-механических характеристик модельных составов: предела прочности, теплоустойчивости, массовой доли золы, температуры каплепадения и линейной усадки, проводили по методике [70] в ЦЗЛ ОАО «Завод горного воска».

Как видно из данных табл. 7, 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 триэтаноламина), значительно улучшает физико-механические характеристики составов. Так, по величинам линейной усадки, температуры каплепадения и массовой доли золы экспериментальные составы соответствуют требованиям [70]. С увеличением введения в модельный состав диспропорционированной канифоли, а значит, и с повышением содержания соли ТАСДЖК в нем, значительно увеличивается теплоустойчивость МС с 38,0 до 47,0 °С. Однако при этом наблюдается снижение предела прочности при статическом изгибе МС с 9,0 до 6,0 МПа. 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 40,0–43,0 °С) значительно превосходят прототип ЗГВ-103 [44].

Опытные образцы МС, полученные с использованием диспропорционированной живичной канифоли (состав ЗГВ-103М),

прошли успешные лабораторные и расширенные производственные испытания на машиностроительных предприятиях Российской Федерации и были рекомендованы для производства на ОАО «Завод горного воска» с последующим их использованием и литейном производстве для точного литья по выплавляемым моделям.

Таким образом, как показывают проведенные исследования, использование термостабильной модифицированной канифоли в рецептурах МС обеспечивает повышенные эксплуатационные свойства последних. Наличие же в Республике Беларусь достаточной сырьевой базы (отечественного возобновляемого терпеноидного сырья) для производства канифоли (ОАО «Лесохимик»), а также возможность ее переработки во вторичные продукты (ОАО «Лесохимик» и ОАО «Завод горного воска») делают потенциально возможным разработку и выпуск новых высокоэффективных конкурентоспособных композиций для точного литья.

4. Технология получения модельных составов для точного литья с использованием модифицированной канифоли

Полученные результаты исследования легли в основу разработки рецептуры и технологии получения модельного состава марки ЗГВ-103М [75, 76].

Технологическая схема процесса получения МС представлена на рис. 7.

Получение МС осуществляется на установке, состоящей из следующего оборудования: реактор из нержавеющей стали с обогреваемой рубашкой 1, снабженный мешалкой 3 с мотор-редуктором и загрузочным люком, расположенным на крышке с уплотнителем, внизу реактор снабжен сливным патрубком, перекрываемым вентилем; теплогенератор 5, заполненный теплоносителем (силиконовое масло) с установленными в нем электронагревателями, автоматическим датчиком – регулятором температуры и циркуляционным насосом 2 с электроприводом; приемником 9 из картонного барабана для выгрузки продукта.

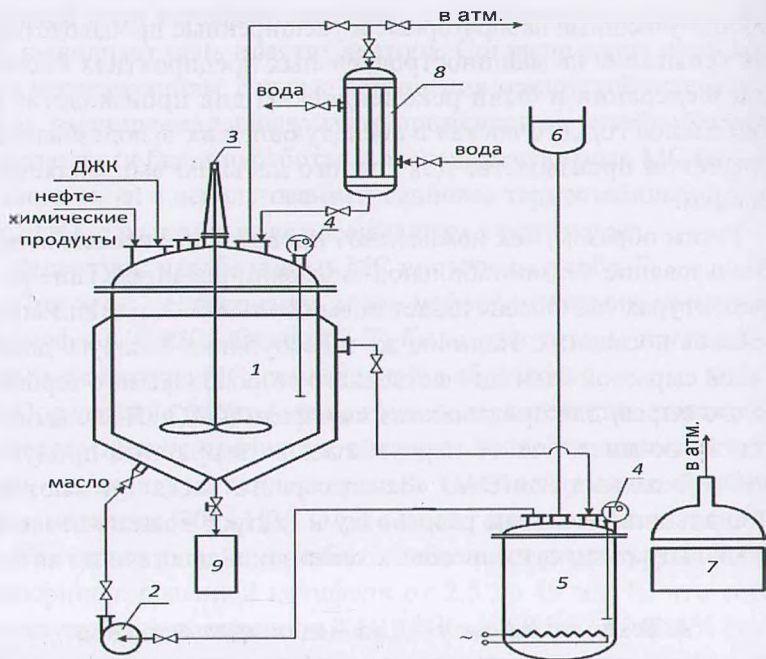


Рис. 7. Технологическая схема получения МС для точного литья: 1 – реактор с обогреваемой рубашкой; 2 – циркуляционный насос; 3 – мешалка; 4 – термометр; 5 – теплогенератор; 6 – расширительный бачок; 7 – емкость для дробления канифоли; 8 – холодильник; 9 – сборник

Получение состава ЗГВ-103М осуществляют следующим образом: заданные количества нефтехимических продуктов последовательно загружают в реактор и включают обогрев, при достижении температуры 80–85 °С включают мешалку и перемешивают до получения однородной массы. Далее при перемешивании в реактор при температуре 90–100 °С загружают канифоль ДЖК, которую сплавляют с композицией при повышении температуры до 105–115 °С и постоянном перемешивании. С целью снижения кислотного числа и придания композиции пластифицирующих свойств в реактор загружают триэтиламин, который взаимодействует с канифолью в расплаве при температуре 105–115 °С.

Гомогенизацию МС осуществляют в течение 60 мин при температуре 105–115 °С. В процессе реакции контролируют температуру и интенсивность перемешивания. Контроль за ходом реакции осуществляют путем отбора проб и определения их температуры каплепадения и кислотного числа. При достижении реакционной смесью заданных температуры каплепадения и кислотного числа мешалку реактора и обогрев выключают, расплав охлаждают до температуры 70–80 °С, открывают вентиль сливного патрубка и готовый продукт сливают в картонные барабаны через фильтр с размером ячейки 0,16×0,16 мм.

Для выпуска промышленной партии МС ЗГВ-103М ГНУ «Институт физико-органической химии НАН Беларуси» совместно с ОАО «Завод горного воска» была разработана техническая документация: опытно-промышленный технологический регламент и технические условия ТУ ВУ 600125053.058–2011 Состав модельный ЗГВ-103М.

Выпущенная партия МС ЗГВ-103М на ОАО «Завод горного воска» в количестве 3,3 т прошла успешные промышленные испытания на ОАО «МПП им. В. В. Чернышова» (РФ, г. Москва) и была рекомендована для внедрения на машиностроительные предприятия РФ, где используется точное литье изделий сложной геометрической конфигурации.

С 2012 г. налажено производство ЗГВ-103М на ОАО «Завод горного воска». В настоящее время в лаборатории органического катализа ИФОХ НАН Беларуси совместно с ОАО «Завод горного воска» и кафедрой «ТНС и ППМ» УО «БГТУ» проводятся дальнейшие исследования по созданию высокоэффективных МС для машиностроительных предприятий Российской Федерации, Украины и Республики Беларусь.

Заключение

Проведенная химическая модификация канифоли – важнейшего компонента МС для точного литья – позволила создать составы, превосходящие по ряду свойств базовые МС марок ЗГВ-107 и ЗГВ-103. Исследование комплекса физико-механических харак-

теристик новых МС выявило сильные и слабые стороны модификаторов канифольных продуктов и модифицированных ими канифольных продуктов как ингредиентов МС. При отработке рецептур МС следует отдать предпочтение такой канифольной составляющей рецептуры, как канифоль ДЖК.

Литература

1. Шкленник, Я. И. Литье по выплавляемым моделям. Инженерная монография / Я. И. Шкленник, А. В. Баранов, В. И. Иванов; под ред. Я. И. Шкленника [и др.]. – М.: Машиностроение, 1961. – 456 с.

2. Casting wax compositions: пат. 1090772 Великобритания, МКИ В 41 В 13/00 / Derek Arthur Farley; заявитель Campbell Technical Waxes. – № 19630023481; заявл. 12.02.62; опубл. 15.11.67.

3. Композиция для изготовления выплавляемых моделей: а. с. 554930 СССР, МКИ В 22 С 7/02 / Д. С. Лемешко. – № 1279471/02; заявл. 31.10.68; опубл. 25.04.77 // Открытия. Изобрет. – 1977. – № 15. – С. 30.

4. Paste composition useful in reusable compositions obtained by mixing under heat a filler in powder form and a wax: пат. 2883881 Франция, МКИ С 08 L 91/08; В 44 С 3/04; С 08 К 3/00; С 08 L 91/00; В 44 С 3/00 / Viala Artigues Renaud. – № 20050003024; заявл. 29.03.05; опубл. 06.10.06 // Bulletin officiel de la propriete industrielle. – 2006. – № 40. – С. 85.

5. Способ изготовления выплавляемых моделей: пат. 2218233 РФ, МКИ В 22 С 7/02 / И. Г. Сапченко; заявитель ГУ «Ии-т машиноведения и металлургии ДВО РАН». – № 2000125245/02; заявл. 05.10.2000; опубл. 10.12.03 // Офиц. бюл. / Ком. РФ по патентам и товар. знакам. – 2003. – № 34. – С. 456.

6. Способ изготовления выплавляемых моделей: пат. 2203763 РФ, МКИ В 22 С 7/02 / И. Г. Сапченко; заявитель ГУ «Институт машиноведения и металлургии ДВО РАН». – № 2000123680/02; заявл. 14.09.2000; опубл. 10.05.03 // Офиц. бюл. / Ком. РФ по патентам и товар. знакам. – 2003. – № 13. – С. 291.

7. Способ изготовления выплавляемых моделей: а. с. 1045996 СССР, МКИ В 22 С 7/02 / В. А. Рыбкин, Р. Ф. Юсипов, Е. М. Косицын, Ю. А. Степанов; Московское ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции и ордена Трудового Красного Знамени высш. технич. училище им. Н. Э. Баумана. – № 3340768/22–02; заявл. 29.09.81; опубл. 07.10.83 // Открытия. Изобрет. – 1983. – № 37. – С. 39–40.

8. Заявка на патент RU 20061430, 2008.

9. Doskar, J. Das Feingießverfahren. II. Teil. Werkstoffe für die Modellherstellung / J. Doskar, J. Gabriel // Giesserei-Prax. – 1965. – № 11. – С. 223–231.

10. Investment casting: пат. А 5906234 US, МКИ В 22 С 7/00, А 61 F 2/30, В 22 С 7/02, В 22 С 9/04. / Brooke W. Mastrorio, Douglas A. Fifolt // заявитель Johnson & Johnson Professional, Inc. – № 08/734603; заявл. 22.10.96; опубл. 25.05.99.

11. Wax material and molding method using the same: пат. 2922417 JP, МКИ G 09 B 19/10, В 22 С 7/02, В 22 С 9/04, С 08 L 91/00, С 08 L 91/06, В 22 С 7/00 / заявитель Itoу Minako; заявл. 21.04.94; опубл. 03.10.95.

12. Method of casting bangle parts: пат. А 5868192 US, МКИ В 22 С 7/02, В 22 С 9/04, В 22 D 25/02, В 22 С 7/00, В 22 D 25/00 / Eduard Rabinovich // заявитель E. Rabinovich – № 08/822547; заявл. 13.03.97; опубл. 09.02.99.

13. Method of casting metal around gems to form articles of jewelry: пат. А 5881795 US, МКИ В 22 С 7/02, В 22 С 9/04, В 22 D 19/00, В 22 D 25/02, В 22 С 7/00 / Clifford L. Uptain // заявитель Uptain Clifford L. – № 08/758996; заявл. 02.12.96; опубл. 16.03.99.

14. Lost wax pattern for casting of tube joint: пат. 2905357 JP, МКИ В 22 С 7/02, В 22 С 7/00 / Ueda Yoshinori, Nakaishi Masao, Tayama Noriyuki; заявл. 16.05.93; опубл. 08.11.94.

15. Traingular spoke sprue: пат. А 5893405 US, МКИ А 61 С 13/20, В 22 С 9/04, В 22 С 9/08, В 29 С 33/00, В 29 С 33/42, В 22 С 9/00 / Robert P. Berger // заявитель Belle De St. Claire. – № 08/957723; заявл. 24.10.97; опубл. 13.04.99.

16. Production process of wax pattern: пат. А 5921309 US, МКИ В 22 С 7/02, В 22 С 9/04, В 22 С 7/00 / Nishida Masakatsu, Sassa Koji, Kokubun Tsuyoki and others // заявитель Mitsubishi Steel Mfg. Co., Ltd. – № 08/946103; заявл. 02.10.97; опубл. 13.07.99.

17. Nmota na vytavitelné modely: пат. 101746 CZ, МКИ В 22 С 7/02 / Gabriel Jan; заявл. 13.08.59; опубл. 15.11.61.

18. Композиция для изготовления выплавляемых литейных моделей: а. с. 955611 СССР, МКИ В 22 С 7/02 / М. И. Воробьева, Ю. М. Жукова. – № 3264272/02; заявл. 28.02.81. (Без права публикации в открытой печати).

19. Filler material and wax composition for use in investment casting: пат. 6485553 США, МКИ В 22 С 7/02, В 22 С 7/00 / Paul A. Guinn; заявитель Kindt-Collins Company. – № 09/642411; заявл. 21.08.2000; опубл. 26.11.02.

20. Модельная композиция для изготовления выплавляемых моделей: а. с. 616037 СССР, МКИ В 22 С 7/02 / А. А. Зайчиков, Т. В. Зайчикова, В. Т. Здобнов, Г. И. Зуев; Ордена Ленина предприятие Р-6639. – № 2388189; заявл. 19.07.76; опубл. 22.06.78 // Открытия. Изобрет. – 1978. – № 27. – С. 38.

21. Molding method using wax-like substance: пат. А 5950703 US, МКИ В 22 С 7/02, В 22 С 9/04, В 22 С 7/00 / Itoу Nabhikhi; заявитель Nabhikhi Itoу. – № 09/112188; заявл. 09.07.98; опубл. 14.09.99.

22. Investment casting with improved as-cast surface finish: пат. А 5983982 US, МКИ В 22 С 7/02; В 22 С 9/04; В 22 С 7/00 / Joseph M. Vihtelic, Alan J. Graham, Robert L. McCormick, Laura A. Carpenter; заявитель Howmet Research Corporation. – № 08/736534; заявл. 24.10.96; опубл. 16.11.99.

23. Композиция для изготовления выплавляемых моделей: пат. 2060854 РФ, МКИ В 22 С 7/02 / Н. И. Наговицына; заявитель Производственное об-е «Ижевский механический завод». – № 5021903/02; заявл. 09.01.92; опубл. 27.05.96 // Офиц. бюл. / Ком. РФ по патентам и товар. знакам. – 1996. – № 27. – С. 187.

24. Композиция для изготовления выплавляемых моделей: пат. 2080204 РФ, МКИ В 22 С 7/02 / В. В. Аппилинский, М. М. Дорошенко, Е. С. Сумин; заявитель В. В. Аппилинский. – № 93002349/02; заявл. 13.01.93; опубл. 27.05.97 // Офиц. бюл. / Ком. РФ по патентам и товар. знакам. – 1997. – № 15. – С. 78.
25. Модельная композиция для выплавляемых моделей: пат. 2088370 РФ, МКИ В 22 С 7/02 / В. В. Аппилинский; заявитель В. В. Аппилинский. – № 95105318/02; заявл. 07.04.95; опубл. 27.08.97 // Офиц. бюл. / Ком. РФ по патентам и товар. знакам. – 1997. – № 24. – С. 261.
26. Модельная композиция для выплавляемых моделей: пат. 2088371 РФ, МКИ В 22 С 7/02 / В. В. Аппилинский; заявитель В. В. Аппилинский. – № 95105858; заявл. 14.04.95; опубл. 27.08.97 // Офиц. бюл. / Ком. РФ по патентам и товар. знакам. – 1997. – № 24. – С. 261.
27. Модельная композиция для выплавляемых моделей: пат. 2123902 РФ, МКИ В 22 С 7/02 / В. А. Дубровский В. А.; заявитель ОАО «Пермские моторы». – № 97118735/02; заявл. 13.11.97; опубл. 27.12.98 // Офиц. бюл. / Ком. РФ по патентам и товар. знакам. – 1998. – № 36. – С. 308.
28. Композиция для изготовления выплавляемых моделей: а. с. 831343 СССР, МКИ В 22 С 7/02 / В. Г. Бовин [и др.]; Московский ордена Ленина авиационный ин-т им. С. Орджоникидзе. – № 2838484/22–02; заявл. 15.11.79; опубл. 23.05.81 // Открытия. Изобрет. – 1981. – № 19. – С. 39.
29. Модельная композиция для изготовления выплавляемых моделей: а. с. 688272 СССР, МКИ В 22 С 7/02 / Р. М. Ишмаков, А. Г. Сафиуллин, В. Н. Сапожников; Предприятие п/я 6378. – № 2080467/22–2; заявл. 20.12.74; опубл. 30.09.79 // Открытия. Изобрет. – 1997. – № 36. – С. 31–32.
30. Модельный состав для литья по выплавляемым моделям: а. с. 148205 СССР, МПК6 В 22 С 7/02, С 08 L 91/06 / И. И. Лупырев [и др.]. – № 728349/22–2; заявл. 24.04.61; опубл. 09.12.62 // Открытия. Изобрет. – 1962. – № 12. – С. 61.
31. Состав для изготовления моделей в производстве литья по выплавляемым моделям: а. с. 263816 СССР, МПК6 В 22 С 7/02 / Л. О. Маркой, А. Ф. Шевченко, В. А. Петренко; заявитель Л. О. Маркой, А. Ф. Шевченко, В. А. Петренко, Укр. гос. проектно-технол., экспериментальный ин-т Укроргстанкинпром. – № 1167923/22–2; заявл. 23.06.67; опубл. 10.02.70 // Открытия. Изобрет. – 1970. – № 8. – С. 73.
32. Způsob odlévání odlítku ze stmrčitého materiálu při jeho tuhnutí: а. с. 38664 ЧССР, МКИ В 22 D 27/04, b 22 d 15/00 / Saip Jiří, Sýkora Karel, Motloch Zdeněk, Kosňovský Zdeněk; заявл. 26.09.85; опубл. 14.10.88.
33. Восковые модели для точного литья: пат. 499297 Япония, МКИ В 22 С 7/02 / Йосинари Хидэо, Суэнага Тихиро, Сато Хидэки, Цубоуги Нобухиро; заявл. 22.12.70; опубл. 04.03.1974.
34. Amestec pentru realizarea modelelor usor fuzibile: пат. 93967 СРР, МКИ В 22 С 1/20 / Andras Fülöp, Francisc Istvan. – Заявл. 27.01.86; опубл. 30.05.88.
36. Doskar, J. Neuzeitliche Modellmassen für das Feingießen mit Ausschmelzmodellen / J. Doskar, J. Gabriel // Giesserei-Prax. – 1969. – № 11(56). – С. 321–326.
36. Композиция для изготовления выплавляемых моделей: пат. 2162386 РФ, МПК7 В 22 С 7/02 / О. Г. Оспенникова [и др.]; заявитель Гос. предприятие

«Московское машиностроительное производ. предприятие “Салют”». – № 2000106411/02; заявл. 17.03.2000; опубл. 27.01.01 // Открытия. Изобрет. – 2001. – № 3. – С. 306–307.

37. Модельный состав: декларационный пат. на полезную модель 31222 Украина, МПК6 В 22 С 7/00 / В. К. Постиженко, О. С. Береговая. – Заявл. 25.12.07; опубл. 25.03.08. – БИ. – 2008. – № 6.

38. Способ получения модельного состава: декларационный пат. на полезную модель 31228 Украина, МПК6 В 22 С 7/00 / В. К. Постиженко, О. С. Береговая. – Заявл. 25.12.07; опубл. 25.03.08. – БИ. – 2008. – № 6.

39. Композиция для изготовления выплавляемых моделей: пат. 2177387 РФ, МКИ В 22 С 7/02 / Ю. С. Алисеев [и др.]; заявитель Федеральное гос. унитарное предприятие «Московское машиностроительное производственное предприятие “Салют”». – № 2000113754/02; заявл. 31.05.2000; опубл. 27.12.01.

40. Композиция для изготовления выплавляемых моделей: пат. 2182057 РФ, МКИ В 22 С 7/02 / О. Г. Оспенникова [и др.]; заявитель Федеральное гос. унитарное предприятие «Московское машиностроительное производственное предприятие “Салют”». – № 2000113755/02; заявл. 31.05.2000; опубл. 10.05.02.

41. Способ изготовления выплавляемых моделей: пат. 2193468 РФ, МКИ В 22 С 7/02 / И. Г. Сапченко; ГУ «Институт машиноведения и металлургии ДЮ РАН». – № 2000123678/02; заявл. 14.09.2000; опубл. 27.11.02.

42. Модельные сплавы для точного литья марки МАИ-9Ш: а. с. 105985 СССР, МПК6 В 22 С 7/02, С 08 L 99/00 / З. А. Шагеев; заявитель З. А. Шагеев. – № 553355; заявл. 14.06.56; опубл. 15.12.56 // Открытия. Изобрет. – 1957. – № 4. – С. 32.

43. Термореактивные модельные сплавы марки МАИ-2Ш для точного литья: а. с. 109835 СССР, МПК6 В 22 С 7/02, С 08 L 91/06 / З. А. Шагаев; заявитель З. А. Шагеев. – № 571987; заявл. 23.04.57; опубл. 15.12.59.

44. Модельный состав для точного литья (варианты): пат. 12477 Респ. Беларусь, МПК6 С1 В 22 С 7/00 / В. В. Мулярчик [и др.]; заявитель ОАО «Завод горного воска». – № а 20080187; заявл. 20.02.08; опубл. 30.10.09 // Афіц. бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2009. – № 5. – С. 64.

45. Природные смолы, скипидары, талловое масло / В. Зандерманн. – М.: Лесная промышленность, 1964. – 576 с.

46. Немцов, М. С. Модифицирование канифоли с целью получения эмульгаторов для производства бутадиен-стирольных каучуков / М. С. Немцов, Ф. С. Шендерович // Каучук и резина. – 1961. – № 2. – С. 4–11.

47. Диспропорционированная канифоль [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://msd.com.ua/kanifol/disproporcionirovannaya-kanifol>. – Дата доступа: 21.11.2013.

48. Способ диспропорционирования канифоли: а. с. 180574 СССР, МПК С 07 с / М. С. Немцов [и др.]. – № 678317/23–4; заявл. 28.08.60; опубл. 18.05.66 // БИ. – 1966. – № 8.

49. J. of the Colour Society. – 1980. – № 4. – С. 215–218.

50. Способ получения диспропорциональной канифоли: а. с. 731790 СССР, МПК С 09 F 1/04 / Е. Г. Полуйко, Н. П. Зыкова, А. С. Паршуков; Центр. науч.-исслед. и проектный ин-т лесохимической промышленности. – № 2500043/23–05; заявл. 28.06.77; опубл. 30.06.81 // БИ. – 1981. – № 24.

51. Заявка № 57–165499, Япония, МКИ С 11 D 15/00; опубл. 12.10.82.

52. Способ получения эмульгатора на основе таллового масла: пат. 2054021 РФ, МПК С 09 F 1/04 / О. В. Сигов [и др.]; заявитель Воронежский фил. Гос. предприятия «Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С. В. Лебедева». – № 94028883/04; заявл. 17.08.94; опубл. 10.02.96 // БИ. – 1996. – № 4.

53. Патент Великобритании № 2060637, МПК С 07 С 61/135, 51/136. Заявл. 08.10.80; опубл. 07.05.81.

54. Способ получения эмульгатора диспропорционированием ненасыщенных кислот: пат. 2174994 РФ, МПК С 09 F 1/04, С 08 F 2/24, С 08 F 2/26 / А. В. Гусев [и др.]; заявитель Открытое акционерное об-во «Воронежсинтезкаучук». – № 2001105797/04; заявл. 05.03.01; опубл. 20.10.01.

55. Disproportionation of unsaturated acids in rosin or tall oil: pat. 4659513 A US, МПК С 09 F 1/00, С 09 F 1/04, С 07 С 51/347 / Joao M. G. Correia; заявитель Enichem Elastomers Limited. – № 06836993; заявл. 06.03.86; опубл. 21.04.87.

56. Способ диспропорционирования смесей жирных и смоляных кислот: пат. 2144527 РФ, МПК С 07 С 51/353 / Б. А. Радбиль [и др.]; заявитель Товарищество с ограниченной ответственностью «Лесма». – Заявл. 24.04.97; опубл. 20.01.2000.

57. Способ диспропорционирования канифоли: а. с. 1742298 СССР, МКИ5 С 09 F 1/04 / Б. А. Радбиль [и др.]; Центр. науч.-исслед. и проектный ин-т лесохимической промышленности. – № 4852376/05; заявл. 18.07.90; опубл. 23.06.92 // Бюл. изобретений. – 1992. – № 23.

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

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

60. Определение методом ЯМР состава бальзамов из живицы сосны обыкновенной / Е. Д. Скаковский [и др.] // ЖПС. – 2008. – Т. 75, № 3. – С. 411–415.

61. Анализ состава живицы сосны обыкновенной методом ЯМР / Е. Д. Скаковский [и др.] // Вестн. междунар. обществ. акад. экологич. безопасности и природопользования (МОАЭБП). – 2008. – Вып. 4(11). – С. 40–43.

62. Ключев, А. Ю. ЯМР-анализ состава канифолей // сб. науч. ст. / А. Ю. Ключев [и др.]; МарГТУ; редкол. Ю. Б. Грунин [и др.]. – Йошкар-Ола, 2009. – Вып. XVI. – С. 220–223.

63. Исследование устойчивости к термоокислительной деструкции диспропорционированной канифоли и ее производных / А. Ю. Ключев [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2000. – Т. 73, вып. 6. – С. 1018–1024.

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

65. Термоокислительная деструкция терпеноидномалеиновых аддуктов и их солей / А. Ю. Клюев [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2001. – № 1. – С. 84–88.

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

67. Исследование устойчивости к термоокислительной деструкции диспропорционированной канифоли и ее производных / А. Ю. Клюев [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2000. – Т. 73. – Вып. 6. – С. 1018–1024.

68. Клюев, А. Ю. Исследование устойчивости к термоокислительной деструкции диспропорционированной канифоли и ее производных / А. Ю. Клюев [и др.] // Ресурсосберегающие технологии в лесном хозяйстве, лесной и деревообрабатывающей промышленности: материалы Междунар. науч.-технич. конф., Минск, 24–25 нояб. 1999 г. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: И. М. Жарский [и др.]. – Минск, 1999. – С. 378–381.

69. Исследование устойчивости к термоокислительной деструкции аддуктов канифоли и их солей / А. Ю. Клюев [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2000. – Т. 73. – Вып. 2. – С. 313–318.

70. Составы модельные: ТУ РБ 00203358.003–98. – Введ. 11.11.11. – Минск: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 1998. – 13 с.

71. Смола синтетическая (нефтеполимерная). Технические условия: ТУ 2451–089–05766801–99. – Введ. 17.04.2000. – Нижнекамск: ОАО «Нижнекамснефтехим», 2000. – 7 с.

72. Пластмассы: метод испытания на статический изгиб. ГОСТ 4648–71. – Введ. 01.01.73. – М.: Изд-во стандартов, 1971. – 12 с.

73. Пластмассы. Метод испытания на растяжение. ГОСТ 11262–80. – Введ. 01.12.80. – М.: Изд-во стандартов, 1980. – 11 с.

74. Нефтепродукты: метод определения температуры каплепадения. ГОСТ 6793–74. – Введ. 01.01.75. – М.: Изд-во стандартов, 1974. – 3 с.

75. Разработать и внедрить улучшенный модельный состав для точного литья и технологию его получения: отчет о НИР (заключ.) / Ин-т физико-органич. химии НАН Беларуси; рук. темы А. Ю. Клюев, Н. Р. Прокопчук. – Минск, 2010. – 93 с. – № ГР 20090062.

76. Модельный состав для точного литья и способ его получения: пат. 18054 Респ. Беларусь, МПК В 22 С 7/02 / Р. В. Титенкова [и др.]; заявители ОАО «Завод горного воска», ГНУ «Институт физико-органической химии НАН Беларуси». – № а 20120409; заявл. 21.03.12; опубл. 28.02.14 // Афiц. бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2014. – № 1. – С. 76.