



РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **BY** (11) **21 222** (13) **C1**
(51) МПК
B22C 7/02 (2006.01)

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21), (22) Заявка: а 20140125, 20.02.2014

(43) Дата публикации заявки: 30.10.2015

(46) Дата публикации: 30.08.2017

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске:

BY 12477 C1, 2009.

EP 201200782 A1, 2013.

SU 263816, 1970.

RU 2088370 C1, 1997.

WO 97/43061 A1.

ПРОКОПЧУК Н.Р. и др. Труды БГТУ. Серия 4:
Химия, технология органических веществ и
биотехнология, 2012, № 4, С. 106-118.

(71) Заявитель(и):

Открытое акционерное общество "Завод
горного воска",
Государственное научное учреждение

"Институт физико-органической химии
Национальной академии наук Беларуси" (BY)

(72) Автор(ы):

Мулярчик Валерий Владимирович,
Данишевский Виктор Николаевич,
Константинов Валерий Григорьевич,
Титенкова Раиса Владимировна,
Прокопчук Николай Романович,
Клюев Андрей Юрьевич,
Козлов Николай Гельевич,
Рожкова Елена Игоревна (BY)

(73) Патентообладатель(и):

Открытое акционерное общество "Завод
горного воска",
Государственное научное учреждение
"Институт физико-органической химии
Национальной академии наук Беларуси" (BY)

(54) **Модельный состав для точного литья и способ его получения**

(57) Реферат:

1. Модельный состав для точного литья, включающий буроугольный воск, полиэтиленовый воск, алканоламин и парафин, отличающийся тем, что дополнительно содержит канифоль или канифоль диспропорционированную при следующем соотношении компонентов, мас. %:

буроугольный воск	20-30
полиэтиленовый воск	5-10
алканоламин	1,5-7,5
канифоль или канифоль диспропорционированная	5-15
парафин	остальное

BY 21222 C1

BY 21222 C1



BELARUS PATENT OFFICE

(19) **BY** ⁽¹¹⁾ **21 222** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) Int. Cl.

B22C 7/02 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **a 20140125**, 20.02.2014

(43) Application published: **30.10.2015**

(46) Publication date: **30.08.2017**

(56) References cited:

BY 12477 C1, 2009.

EP 201200782 A1, 2013.

SU 263816, 1970.

RU 2088370 C1, 1997.

WO 97/43061 A1.

ПРОКОПЧУК Н.Р. и др. Труды БГТУ. Серия 4: Химия, технология органических веществ и биотехнология, 2012, № 4, С. 106-118.

(71) Applicant(s):

Otkrytoe aktsionernoe obshchestvo "Zavod gornogo voska",
Gosudarstvennoe nauchnoe uchrezhdenie

**"Institut fiziko-organicheskoy khimii
Natsionalnoy akademii nauk Belarusi" (BY)**

(72) Inventor(s):

Mulyarchik Valery Vladimirovich,
Danishevsky Viktor Nikolaevich,
Konstantinov Valery Grigoryevich,
Titenkova Raisa Vladimirovna,
Prokopchuk Nikolay Romanovich,
Klyuev Andrey Yuryevich,
Kozlov Nikolay Gelyevich,
Rozhkova Elena Igorevna (BY)

(73) Proprietor(s):

**Otkrytoe aktsionernoe obshchestvo "Zavod
gornogo voska"**,
**Gosudarstvennoe nauchnoe uchrezhdenie
"Institut fiziko-organicheskoy khimii
Natsionalnoy akademii nauk Belarusi" (BY)**

(54) **Model structure for precision casting and its production method**

(57) Abstract:

The invention relates to mechanical engineering and in particular to model formulations (MF) for precision casting with high physical-mechanical characteristics. Technical result: the minimal ash,

homogeneous structure, reusable, low melting point (up to 80 °C), minimal shrinkage, receiving pattern with a clean and glossy surface, strength and hardness, which ensures exclusion of damages at all technological operations of precision casting.

Описание изобретения

5

Изобретение относится к технологии машиностроения и, в частности, к модельным составам для точного литья с повышенными физико-механическими характеристиками, а также к способам их получения.

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 [1].

В настоящее время модельные составы (МС) широко используются для лопаточного, крупногабаритного и фасонного литья.

В зависимости от вида литья к МС предъявляются различные требования к их физико-химическим характеристикам (теплоустойчивость, прочность, усадка, зольность, кислотное число и т.д.).

Известны МС [2] аналогичного назначения, которые являются композиционными материалами, состоящими из нефте- (парафин, церезин, полиэтиленовый и буроугольный воски) и лесохимических продуктов (канифоль).

Использование канифоли в МС обусловлено тем, что она придает им относительные прочность и термостойкость, является пластификатором для многих нефтеполимерных продуктов.

Присутствующие в канифоли смоляные кислоты (абиетиновая, левопимаровая, палюстровая, неоабиетиновая, дегидроабиетиновая, пимаровая, изопимаровая) придают ей уникальные свойства:

- высокие пленкообразующие свойства;
- растворимость во многих органических растворителях;
- хорошее совмещение со многими полимерными материалами;
- относительные пластичность, адгезия и термостойкость.

Согласно литературным данным [2], содержание канифоли в рецептурах МС может варьироваться в широком интервале от 1 до 80 мас. %. Однако применение канифоли в таких больших количествах ограничивается ее хрупкостью, что отрицательно сказывается на эксплуатационных свойствах получаемых МС.

Известно [3], что химическое модифицирование канифоли кислород-, азот- и металлосодержащими соединениями дает возможность получить на ее основе вторичные продукты с повышенными эксплуатационными свойствами, в частности с высокой пластичностью.

Согласно литературным данным [4], при модифицировании канифоли в присутствии йодсодержащих катализаторов можно получить диспропорционированную канифоль, выгодно отличающуюся от исходных сосновой живичной (СЖК) и талловой (ТК) канифолей, обладающую высокими пластичностью и устойчивостью к термоокислительной деструкции, отличным совмещением с нефтепродуктами.

Так, известен модельный состав [5], в рецептуру которого входит диспропорционированная канифоль. В процессе получения МС канифоль реагирует с триэтаноламином с образованием триэтаноламиновой соли канифоли, которая, в свою очередь, в рецептуре МС выполняет роль пластификатора. Получаемый МС [5] отличается достаточно высокой теплоустойчивостью 52-56 °С. Однако в его рецептуре используется церезин, который способствует частичному залипанию в пресс-формах изготавливаемых моделей из модельного состава.

С другой стороны, церезин не отличается стабильностью по твердости и температуре каплепадения, что обусловлено степенью очистки и шириной фракции неочищенного церезина [5]. Все это отрицательно влияет на физико-механические свойства конечного продукта - МС.

Наиболее близким по технической сущности и назначению использования к заявленному изобретению является модельный состав для точного литья [6], содержащий буроугольный воск, нефтеполимерную смолу, полиэтиленовый воск, триэтаноламин и парафин при следующем соотношении компонентов, мас. %:

	буроугольный воск	20-30
	нефтеполимерная смола	10-17
60	полиэтиленовый воск	5-10
	триэтаноламин	3-5
	парафин	остальное.

Недостатками модельных составов, полученных по прототипу [6], являются:

недостаточно высокая теплоустойчивость;

65

недостаточно высокая прочность при статическом изгибе;

растрескивание залитого МС в пресс-формах.

В патенте [6] описан и способ получения МС, при котором в реактор с мешалкой загружают рецептурное количество парафина, плавят его при температуре 56-60 °С, затем при перемешивании вводят рецептурное количество буроугольного воска и триэтаноламина, выдерживают при температуре 85-90 °С в течение 3 ч и затем при кислотном числе расплава не более 5 мг КОН/г вводят нефтеполимерную смолу. После полного растворения компонентов температуру поднимают до 105-110 °С и загружают рецептурное количество полиэтиленового воска, далее после растворения введенных ингредиентов смесь охлаждают до 95 °С, фильтруют в ванну барабанного кристаллизатора с одновременной подачей воды комнатной температуры.

МС, полученные по способу [6], обладают недостаточно высокими эксплуатационными свойствами, в частности по теплоустойчивости и пределу прочности, и вследствие этого имеют 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, $T_d^{ср}$) [7].

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 классу опасности, при нагревании выше 140 °С она выделяет в воздушную среду стирол и ксилол. В рецептуре МС [6] содержание НФПС составляет 10-17 мас. %. Превышение ПДК стирола и ксилола в воздухе вызывает поражение глаз, носа, горла, почек и печени [7]. 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.

Задача изобретения - создание модельного состава, который исключает или значительно снижает недостатки вышерассмотренных МС, а также разработка способа получения такого модельного состава. Созданный МС должен обеспечить:

более высокую теплоустойчивость (термостойкость);

более высокий предел прочности при статическом изгибе;

большую долговечность МС из-за снижения термоокислительной деструкции сосновой живичной, талловой, диспропорционированных на их основе канифолей и их алканоламиновых солей;

лучшие условия труда рабочего (зона дыхания и контакта с частями и органами тела), удовлетворительные требования СЭС.

Выполнение поставленной задачи достигается тем, что модельный состав для точного литья, включающий буроугольный воск, полиэтиленовый воск, алканоламин и парафин, согласно изобретению, дополнительно содержит канифоль или канифоль диспропорционированную при следующем соотношении компонентов, мас. %:

буроугольный воск	20-30
полиэтиленовый воск	5-10
алканоламин	1,5-7,5
канифоль или канифоль диспропорционированная	5-15
парафин	остальное.

В качестве алканоламина содержит этаноламин, диэтаноламин или триэтаноламин.

Выполнение второй части поставленной задачи достигается способом получения модельного состава для точного литья с использованием разработанного состава, при котором канифоль или канифоль диспропорционированную смешивают с алканоламином при температуре 110-140 °С и выдерживают до образования соли, вводят нагретые до температуры плавления парафин, полиэтиленовый воск и буроугольный воск и перемешивают при нагревании до образования конечного продукта.

В качестве алканоламина используют этаноламин, диэтаноламин или триэтаноламин.

Химическим модифицированием сосновой живичной, талловой или диспропорционированных на их основе канифолей алканоламином получают соли, которые выступают в качестве пластификатора в модельном составе.

В предлагаемой рецептуре модельного состава впервые

для получения алканоламиновых солей канифоли используются сосновая живичная, талловая или диспропорционированные на их основе канифоли. Состав и физико-химические свойства канифолей приведены в табл. 1 и 2;

этанол-, диэтанол- или триэтаноламиновые соли канифоли или их смеси получены в расплаве в интервале температур 110-140 °С при охлаждении смеси, а не в процессе получения композиции (как получают по способу [6]);

достигнут более высокий уровень термостабильности этанол-, диэтанол- и триэтанол-аминовых солей сосновой живичной, талловой и диспропорционированных на их основе канифолей по сравнению с нефтеполимерной смолой;

достигнут более высокий уровень термостабильности и теплоустойчивости МС, полученных с использованием алканоламиновой соли канифоли;

достигнут более высокий уровень прочности при статическом изгибе МС, полученных с использованием алканоламиновой соли канифоли.

Под теплоустойчивостью или термостойкостью (T_y , °С) понимают максимальную температуру, при которой модели и модельные блоки сохраняют точность формы [1]. Теплоустойчивость композиции определяется теплоустойчивостью самих компонентов, входящих в нее. При известном составе модельной композиции [6] одним из вариантов, повышающих ее теплоустойчивость, является использование в рецептуре более термостойких модифицированных канифолей вместо НФПС. Согласно данным [1], теплоустойчивость используемого модельного состава должна быть не менее 34-40 °С, а модельный состав должен иметь низкий коэффициент линейного термического расширения.

Наиболее близким физическим параметром, полностью характеризующим теплоустойчивость (или теплостойкость), является температура деструкции T_d^{cp} [8], которая определяется по формуле:

$$T_d^{cp} = (T_d^{дпт} + T_d^{дта}) / 2,$$

где $T_d^{дпт}$ - температура начала отклонения кривой дифференциальной термогравиметрии, °С:

$T_d^{дта}$ - температура начала экзотермического эффекта на кривой ДТА, связанного с началом окисления, °С.

При этом, чем выше T_d^{cp} у исследуемой канифоли, тем выше будет теплостойкость и, следовательно, теплоустойчивость самого модельного состава.

Другим показателем, характеризующим качество МС, является предел прочности при статическом изгибе ($\sigma_{\text{и}}$) при 18-20 °С [1]. Предел прочности определяет способность моделей и модельных блоков (изготовленных из МС) противостоять разрушению под действием механических нагрузок в процессе их хранения и технологических манипуляций с ними. Предел прочности исследуемых МС также зависит от компонентов, входящих в них.

Технический результат изобретения выражается в обеспечении следующих требований к МС:

минимальная зольность;

однородная структура;

возможность многократного использования;

минимальное взаимодействие с огнеупорной оболочкой;

плотность состава менее 1000 кг/м³;

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 °С);

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.

Способ получения МС предполагает условно 3 стадии: плавление канифоли; получение алканоламиновой соли канифоли; получение МС путем введения в соль канифоли расплавленных нефтепродуктов.

Впервые для производства МС используются известные сосновая живичная ($T_p = 73$ °С и $KЧ = 172$ мг КОН/г), талловая канифоль ($T_p = 65$ °С и $KЧ = 165$ мг КОН/г) и соответственно диспропорционированные на их основе ($T_p = 65$ °С, $KЧ = 163$ мг КОН/г; $T_p = 62,0$ °С и $KЧ = 160,0$ мг КОН/г) канифоли (табл. 1), модифицированные

этанол-, диэтанол- или триэтаноломином или их смесью. Алканоламины по параметрам острой внутрижелудочной токсичности, согласно ГОСТ 12.1.007-76, относятся к 4 классу опасности - веществам малоопасным, что делает возможным их использование в народном хозяйстве.

Моноэтаноламин представляет собой жидкость с характерным запахом, в воде растворяется во всех соотношениях, мало растворим в бензине, толуоле, эфире, производится по ТУ 6-09-2447-91. Диэтаноламин марок А и Б получают ректификацией технического триэтанолamina, производится по ТУ 6-09-2652-91. Триэтаноламин марок А и Б является продуктом оксиэтилирования аммиака, производится по ТУ 6-02-916-79. Алканоламины обеспечивают поддержку оптимального кислотного числа модельного состава.

Воск полиэтиленовый марок ПВ-200 или ПВ-300, получаемый методом термической деструкции полиэтиленового воска высокого давления по ТУ РБ 300041455.024-2002, обеспечивает МС повышение теплоустойчивости.

Парафин технический Т или Т1 получается в процессе депарафинизации масел с получением гача и последующего его обезмасливания растворным методом или методом "потения" (статической кристаллизацией) по ГОСТ 2368389 и обеспечивает МС оптимальную вязкость, температуру плавления, пластичность и устойчивость к образованию трещин.

Буроугольный воск, имеющий товарное название "Romonta" (Германия) и производимый по DIN 55350.18-4.2.2, придает МС прочность и твердость.

Диспропорционированные канифоли получают следующим образом.

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, прямым холодильником и термометром, загружают канифоль (живичную или талловую), которую плавят до температуры 110-120 °С, и вводят расчетное количество йодсодержащего катализатора. Реакционную смесь нагревают до температуры 220 ± 5 °С и реакцию ведут в течение 1-2 ч. Реакция считается законченной, если содержание кислот с сопряженными двойными связями (абиетиновой, неоабиетиновой, палюстровой и левопимаровой) составляет не более 3 % (по данным ГЖХ-анализа) [9]. Затем, поддерживая температуру смеси в пределах 220 ± 5 °С перегретым острым паром или под вакуумом (приблизительно 20 мм рт. ст.), отгоняют остатки катализатора, нейтральных веществ и воды. Условия процесса диспропорционирования и свойства диспропорционированной канифоли приведены в табл. 1. Полученная диспропорционированная канифоль представляет собой стеклообразную массу от светло-желтого до светло-коричневого цвета, хорошо растворимую в ацетоне, спирте и эфирах.

Физико-химические свойства полученных образцов диспропорционированных канифолей определяли по методике [10].

Таблица 1.

Состав и физико-химические свойства диспропорционированных канифолей

Образец	Продолжительность диспропорционирования, ч	Состав смоляных кислот		Свойства продукта		$T_{дтг}$	$T_{дта}$	$T_{дср}$	Ед, кДж•моль ⁻¹
		Кислоты с сопряженными двойными связями	Смесь де-, ди- и тетрагидроабиетиновой кислот	T_p , °C	КЧ, мг КОН/г	°C			
СЖК	-	76,2	4,0	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	76,8	67,0	165,0	263,0	275,0	269,0	91,0
ДЖК ₂	2	3,0	79,5	65,0	163,0	272,0	290,0	281,0	100,0
ДЖК ₃	3	2,8	81,0	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
ТК	-	61,0	12,0	65,0	165,0	205,0	215,0	210,0	65,0
ДТК	3	2,5	73,5	62,0	160,0	272,0	270,0	271,0	95,0

СЖК - сосновая живичная канифоль;

ДЖК_{0,5; 1; 2; 3; 4} -диспропорционированная живичная канифоль, полученная в присутствии йодсодержащего катализатора (0,5-1,0 мас. %) при Т = 220 ± 5 °С в течение 0,5, 1, 2, 3 и 4 ч соответственно с последующим ее вакуумированием при Р = 20-30 мм рт. ст.;

ТК - талловая канифоль;

ДТК - диспропорционированная талловая канифоль;

T_p - температура размягчения образцов (°С);

КЧ - кислотное число, мг КОН/г;

$T_d^{дтг}$ - температура начала отклонения кривой дифференциальной термогравиметрии;

5 $T_d^{дта}$ - температура начала экзотермического эффекта на кривой ДТА, связанного с началом окисления;

$T_d^{ср} = (T_d^{дтг} + T_d^{дта}) / 2$ - температура деструкции по усредненным данным кривых ДТГ и ДТА;

E_d - энергия активации термоокислительной деструкции.

10 Для определения величины параметров термоокислительной деструкции сосновой живичной, талловой, диспропорционированных на их основе канифолей и их алканоламиновых солей были использованы методы динамической термогравиметрии [11]. 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

15 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 живичной 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 тетрагидроабиеиновых кислот до 79,5-82,0 % (время реакции 2-4 ч, температура

20 220 ± 5 °С, содержание йодсодержащего катализатора 0,5-1,0 мас. %), при этом наиболее термостабильным образцом является диспропорционированная канифоль ДЖК₂ ($T_d^{ср} = 281,0$ °С). Это можно объяснить тем, что с увеличением глубины диспропорционирования (больше 2 ч) наблюдается процесс декарбоксилирования смоляных кислот, который снижает температуру размягчения T_p и устойчивость к термоокислительной деструкции $T_d^{ср}$ исследуемых образцов диспропорционированной канифоли.

25 Данные по кинетике диспропорционирования талловой канифоли идентичны данным кинетики диспропорционирования сосновой живичной канифоли и не приводятся в табл. 1.

30 Для канифолей ТК и ДТК наблюдаются аналогичные закономерности изменений качественного и количественного составов смоляной части (табл. 2) [12].

В табл. 2 приведен качественный и количественный состав смоляной части канифолей СЖК и ДЖК₂, ТК и ДТК.

35 Таблица 2

Качественный и количественный состав канифолей

	СЖК	ТК	ДЖК ₂	ДТК
40	Состав, %			
Абиеиновая кислота	34,5	26,0	2,5	2,0
Левопимаровая кислота	1,4	1,0	0,1	0,2
Палюстровая кислота	24,1	20,0	0,2	0,1
Неоабиеиновая кислота	16,2	14,0	0,2	0,2
45 Изопимаровая кислота	5,4	9,0	5,3	8,0
Пимаровая кислота	9,2	11,0	6,0	9,0
Дегидроабиеиновая кислота	3,0	10,0	75,5	68,5
Дигидроабиеиновая кислота	1,0	2,0	3,0	4,0
50 Тетрагидроабиеиновая кислота	-	-	1,0	1,0

Как видно из данных табл. 2, ДЖК₂ отличается от СЖК большим содержанием в ней дегидроабиеиновой - 75,5 %, дигидроабиеиновой - 3,0 % и тетрагидроабиеиновой - 1,0 % кислот (термостабильные кислоты) и низким содержанием абиеиновой кислоты - 2,5 % (менее термостабильная кислота).

55 Как видно из данных табл. 2, ДТК отличается от ТК большим содержанием в ней дегидроабиеиновой - 68,5 %, дигидроабиеиновой - 4,0 % и тетрагидроабиеиновой - 1,0 % кислот (термостабильные кислоты) и низким содержанием абиеиновой кислоты - 2,0 % (менее термостабильная кислота).

Как показывают данные, приведенные в табл. 1 и 2, канифоли СЖК и ТК, ДЖК и ДТК по физико-химическим свойствам и составу между собой различаются незначительно.

60 Ввиду того что технический триэтанолламин представляет собой смесь, состоящую из этаноламина, диэтанолламина и триэтанолламина, а МС эксплуатируются в широком интервале температур 100-200 °С и длительное время, была изучена устойчивость к термоокислительной деструкции этанол-, диэтанол- и триэтанолламиновых солей СЖК и ДЖК и дана им сравнительная оценка [4].

65 Для этого сосновую живичную канифоль СЖК или диспропорционированную канифоль, например ДЖК₂

(после ее получения при охлаждении в реакторе), в интервале температур 140-100 °С смешивают с этаноламином, диэтанололамином или триэтанололамином, выдерживают в течение 0,5-1,0 ч с целью получения ее алканоламиновых солей со свойствами $KЧ = 2-4$ мг КОН/г, $T_p < 30$ °С. Соли представляют собой вязкие, светло-коричневого цвета массы, растворимые в органических растворителях и воде. Конечный продукт выливают в металлические формы, где он окончательно застывает.

Данные термостойкости канифолей и их солей приведены в табл. 3.

Таблица 3

Параметры термостойкости СЖК, ДЖК и их солей по данным динамической термогравиметрии

Образец	$T_{д}^{дтг}$	$T_{д}^{дта}$	$T_{д}^{ср}$	$E_{д}, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
	°C			
НФПС	210	190	200	58
СЖК	230	210	220	70
ЭАССЖК	260	270	265	77
ДАССЖК	288	292	290	85
ТАССЖК	314	310	312	90
ДЖК	272	290	281	100
ЭАСДЖК	288	355	322	106
ДАСДЖК	315	380	348	112
ТАСДЖК	324	389	357	120

НФПС - нефтеполимерная смола;

СЖК - сосновая живичная канифоль;

ЭАССЖК - этаноламиновая соль СЖК;

ДАССЖК - диэтанолламиновая соль СЖК;

ТАССЖК - триэтанолламиновая соль СЖК;

ДЖК - диспропорционированная живичная канифоль;

ЭАСДЖК - этаноламиновая соль ДЖК;

ДАСДЖК - диэтанолламиновая соль ДЖК;

ТАСДЖК - триэтанолламиновая соль ДЖК.

Как видно из ланных табл. 3, по всем критериальным параметрам $T_{д}^{дтг}$, $T_{д}^{дта}$ и $T_{д}^{ср}$ устойчивость к термоокислительной деструкции возрастает от ЭАССЖК до ТАССЖК и от ЭАСДЖК до ТАСДЖК.

Обработка СЖК этанол-, диэтанол- или триэтанолламином повышает ее устойчивость к термоокислительной деструкции. Так, абсолютные значения $T_{д}^{ср}$ 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 по сравнению со значением $T_{д}^{ср}$ для исходной канифоли.

Энергия активации термоокислительной деструкции E_d возрастает соответственно с 70 до 90 кДж·моль⁻¹.

Обработка ДЖК этанол-, диэтанол- или триэтанолламином также повышает ее устойчивость к термоокислительной деструкции. Так, абсолютные значения $T_{д}^{ср}$ для исследованной соли 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 $T_{д}^{ср}$ для исходной ДЖК.

Энергия активации термоокислительной деструкции E_d возрастает соответственно со 100 до 120 кДж·моль⁻¹.

С увеличением молекулярной массы вводимого в реакцию солеобразования алканолamina от 61,08 (этанолaмин) до 149,18 (триэтанолaмин) наблюдается соответствующее увеличение значения $T_{д}^{ср}$ и E_d у получаемых солей СЖК и ДЖК.

Из данных табл. 3 видно, что наиболее устойчивы к термоокислительной деструкции триэтанолламиновые соли канифолей СЖК и ДЖК.

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

ТАССЖК > ДАССЖК > ЭАССЖК > СЖК > НФПС;

ТАСДЖК > ДАСДЖК > ЭАСДЖК > ДЖК > НФПС.

Ввиду того что термостабильность ТК, ДТК и их алканоламиновых солей превышает термостабильность смолы НФПС и находится соответственно на уровне живичной канифоли, ДЖК и их алканоламиновых солей, их данные по термостабильности не приводятся.

Таким образом, на основании проведенных исследований устойчивости к термоокислительной деструкции можно рекомендовать использовать при разработке новых рецептур модельных составов для точного литья в качестве термостабильных пластифицирующих добавок алканоламиновые соли канифолей, которые более термостойкие по сравнению с исходными СЖК и ДЖК, ТК и ДТК и смолой НФПС.

Далее на основе полученных термостабильных солей СЖК и ДЖК были получены экспериментальные рецептуры МС, которые приведены в табл. 4.

Таблица 4

Рецептура	Буроугольный воск "Romonta", мас. %	Канифоль, мас. %	Парафин, мас. %	Полиэтиленовый воск ПВ-200, мас. %	Алканоламин, мас. %	Нефтеполимерная смола, мас. %
Прототип [6]	30,0	-	45,0	10,0	5,0	10,0
Заявляемая рецептура	30,0	10,0	45,0	10,0	5,0	-

Для получения МС в расплав алканоламиновой соли канифоли согласно рецептурам при 110-140 °С вводят нагретые до температуры плавления парафин, полиэтиленовый и буроугольный воски, 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 [13]. Стендовые испытания образцов МС были проведены в ЦЗЛ ОАО "Завод горного воска" по методике [14].

Для проведения испытаний по методике [13] из экспериментальных образцов МС методом свободной заливки в стальные хромированные формы были получены лопатки и бруски, которые были подвергнуты механическому воздействию.

Результаты испытаний приведены в таблице 5.

Таблица 5

Физико-механические свойства экспериментальных модельных составов (по методике [13])

№ серии	№ п/п	Наименование образца	Алканоламиновая соль, входящая в МС	Температура каплепадения, Т _к , °С	Предел текучести, σ_t , МПа	Предел прочности, σ_p , МПа	Напряжение при изгибе, $\sigma_{и}$, 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	МС-П [6]	смола НФПС	92,0	3,2	2,6	4,0

Как видно из данных табл. 5, первая серия модельных составов МС-1-МС-3 содержит в своем составе алканоламиновые соли СЖК. Вторая серия модельных составов МС-4-МС-6 содержит в своем составе алканоламиновые соли ДЖК. Состав МС-П - прототип [6], вместо солей канифолей содержит смолу НФПС.

Как видно из данных табл. 5, в сериях I и II наблюдаются закономерности в изменениях физико-механических характеристик экспериментальных МС. Так, с увеличением молекулярной массы алканолamina от этаноламина (61,08) к триэтанолмину (149,18) наблюдается снижение величин для I серии: σ_t : 4,79-3,46 МПа; σ_p : 4,79-3,46 МПа; $\sigma_{и}$: 8,98-5,47 МПа и соответственно для II серии: σ_t : 3,85-3,57 МПа; σ_p : 3,87-2,89 МПа; $\sigma_{и}$: 7,09-4,87 МПа.

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 МС-П [6].

Физико-механические характеристики МС, полученных с применением алканоламиновых солей канифолей ТК и ДТК, не приводятся ввиду того, что они находятся на одном уровне с аналогичными характеристиками составов МС-1-МС-6 и превышают по показателям МС-П.

В табл. 6 приводятся физико-механические характеристики МС, испытанных по методике [14].

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

Таблица 6

№ серии	№ п/п	Наименование образца	Предел прочности при статическом изгибе, при температуре $(19 \pm 1)^\circ\text{C}$, $\sigma_{\text{и}}$, МПа	Теплоустойчивость, T_y , $^\circ\text{C}$	Массовая доля золы, %, не более	Температура каплепадения, T_K , $^\circ\text{C}$	Усадка, U , %
I	1	МС-1	9,5	51,0	0,031	92,0	0,98
	2	МС-2	9,22	52,0	0,03	88,0-88,5	0,98
	3	МС-3	9,0	53,0	0,08	91,0	0,96
II	4	МС-4	8,7	52,0	0,02	91,5	0,95
	5	МС-5	8,6	54,0	0,018	91	0,95
	6	МС-6	8,5	57,0	0,07	90,5	0,83
III	7	МС-П [6]	5,5-6,2	40,0-48,0	0,05-0,1	80,0-87,0	0,8-1,1

Как видно из данных табл. 6, в первых двух сериях МС наблюдаются 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: $\sigma_{\text{и}}$: 9,5-9,0 МПа и 8,7-8,5 МПа; T_y : 51-53 $^\circ\text{C}$ и 52-57 $^\circ\text{C}$.

Как видно, МС 1 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 используемых СЖК и ДЖК. Как видно из данных табл. 1, 2 и 3, канифоли различаются по количественному составу, имеют различные T_p и $T_d^{\text{ср}}$, что в дальнейшем влияет на прочность МС и их теплоустойчивость.

По физико-механическим свойствам заявляемые модельные составы МС-1-МС-6 по пределу прочности и теплоустойчивости превосходят прототип МС-П [6].

Ввиду того что физико-механические характеристики МС, полученных на основе канифолей ТК и ДТК, находятся на уровне соответствующих характеристик составов МС-1-МС-6, их данные в табл. 6 не приводятся.

Как видно из данных табл. 5 и 6, результаты исследований МС, полученные при использовании двух разных методик [13] и [14], в лабораторных и стендовых испытаниях подтверждают и дополняют друг друга.

Далее на основе полученных 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. 7.

При этом соотношение в них компонентов (см. примеры 2-8 и 9-15): буроугольный воск, парафин, полиэтиленовый воск СЖК, ДЖК - были рассчитаны пропорционально рецептуре МС, приведенной в примере 1.

Определение физико-механических характеристик МС проводили по методике [14].

Как видно из данных таблицы 7, введение в рецептуры МС (примеры 1-8) 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 триэтаноламина), 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 [14].

С увеличением введения в модельный состав СЖК, а значит и с повышением содержания соли ТАССЖК в нем, значительно увеличивается теплоустойчивость МС с 48,0 до 57,0 $^\circ\text{C}$. 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 51,0-55,0 $^\circ\text{C}$) значительно превосходят прототип [6].

Как видно из данных табл. 7, введение в рецептуры МС (примеры 9-17) 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 триэтаноламина), 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 [14].

С увеличением введения в модельный состав ДЖК, а значит и с повышением содержания соли ТАСДЖК в нем, значительно увеличивается теплоустойчивость МС с 48,0 до 59,0 °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 53,0-58,0 °С) значительно превосходят прототип [6].

Ввиду того что физико-механические характеристики МС, полученных на основе канифолей ТК и ДТК, находятся на уровне соответствующих характеристик составов на основе СЖК и ДЖК, их данные в табл. 7 не приводятся.

Опытные образцы МС, полученные с использованием СЖК и ДЖК, прошли успешные лабораторные и расширенные производственные испытания на машиностроительных предприятиях Российской Федерации и были рекомендованы для их производства на ОАО "Завод горного воска" (Республика Беларусь. г.п. Свислочь) с последующим их использованием в литейном производстве для точного литья по выплавляемым моделям.

Таблица 7

Состав и физико-механические характеристики модельных составов (по методике [14])

Пример	Заявляемый состав, мас. %					Физико-механические характеристики				
	Буроурольный воск "Romonta"	Парафин	Полиэтиленовый воск ПВ-200	СЖК / ДЖК	Триэтаноламин	Предел прочности при статическом изгибе при температуре (19±1) °С, $\sigma_{и}$, МПа	Теплоустойчивость, T_y , °С	Массовая доля золы, мас. %	Температура каплепадения, T_y , °С	Линейная усадка, U , %
Составы, полученные с использованием СЖК										
1	35,3	52,9	11,8	-	-	10,5	48,0	0,13	98,0	1,2
2	33,9	50,8	11,3	2,5	1,5	10,1	49,0	0,12	97,0	1,1
3	32,7	48,9	10,9	5,0	2,5	9,8	51,0	0,10	95,0	1,0
4	31,4	47,1	10,5	7,5	3,5	9,5	52,0	0,09	93,0	0,98
5	30,0	45,0	10,0	10,0	5,0	9,0	53,0	0,08	91,0	0,9
6	28,8	43,1	9,6	12,5	6,0	8,6	54,0	0,07	90,0	0,8
7	27,4	41,0	9,1	15,0	7,5	8,4	55,0	0,06	89,5	0,85
8	26,0	39,0	8,7	17,5	8,8	7,0	57,0	0,05	88,0	0,9
Составы, полученные с использованием ДЖК										
9	35,3	52,9	11,8	-	-	10,5	48,0	0,13	98,0	1,2
10	33,9	50,8	11,3	2,5	1,5	9,6	50,0	0,11	97,0	1,1
11	32,7	48,9	10,9	5,0	2,5	9,4	53,0	0,09	93,0	1,0
12	+ 31,4	47,1	10,5	7,5	3,5	9,1	54,0	0,08	91,0	0,85
13	30,0	45,0	10,0	10,0	5,0	8,5	57,0	0,07	90,5	0,8
14	28,8	43,1	9,6	12,5	6,0	8,2	58,0	0,06	89,5	0,9
16	27,4	41,0	9,1	15,0	7,5	8,0	58,0	0,05	88,0	0,8
17	26,0	39,0	8,7	17,5	8,8	6,5	59,0	0,05	87,5	0,85
18	прототип [6]					5,5-6,2	40,0-48,0	0,05-0,1	80,0-87,0	0,8-1,1

Источники информации:

1. Шленник Я.И., Озеров В.А. Литье по выплавляемым моделям. - М.: Машиностроение, 1971. - 247 с.

2. А.с. СССР 105985, МПК⁶ В 22С 7/02, С 08L 99/00, 1957.

3. Зандерман В. Природные смолы, скипидары, талловое масло. - М.: Лесная промышленность, 1964. - 576 с.

4. Ключев А.Ю., Шляшинский Р.Г., Прокопчук Н.Р., Шостак Л.М. Исследование устойчивости к термоокислительной деструкции диспропорционированной канифоли и ее производных // ЖПХ. - 2000. - Т. 73. - Вып. 6. - С. 1018-1024.

5. ТУ ВУ 600125053.058-2011. Состав модельный ЗГВ 103 "М".

6. Патент РБ 12477, МПК С1 В 22С 7/00, 2009.

7. ТУ 2451-089-05766801-99. Смола синтетическая (нефтеполимерная).

8. Broido A.A. // J. Polym. Science - 1969. - Vol. 7. - No. 3. - P. 1761-1763.

9. Бардышев И.И., Булгаков А.Н., Ударов Б.Г. Газожидкостная хроматография метиловых эфиров смоляных кислот на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. - 1970. - № 6. - С. 102-103.

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

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

12. Шляшинский Р.Г., Ключев А.Ю., Ударов Б.Г. О диспропорционировании талловой канифоли // Химия древесины. - 1983. - № 4. - С. 25-28.

13. 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.

14. ТУ РБ 00203358.003-98. Составы модельные.

Формула изобретения

1. Модельный состав для точного литья, включающий буроугольный воск, полиэтиленовый воск, алканоламин и парафин, **отличающийся** тем, что дополнительно содержит канифоль или канифоль диспропорционированную при следующем соотношении компонентов, мас. %:

буроугольный воск	20-30
полиэтиленовый воск	5-10
алканоламин	1,5-7,5
канифоль или канифоль диспропорционированная	5-15
парафин	остальное.

2. Модельный состав для точного литья по п. 1, **отличающийся** тем, что в качестве алканоламина содержит этаноламин, диэтаноламин или триэтаноламин.

3. Способ получения модельного состава для точного литья по п. 1 или 2, при котором канифоль или канифоль диспропорционированную смешивают с алканоламином при температуре 110-140 °С и выдерживают до образования соли, вводят нагретые до температуры плавления парафин, полиэтиленовый воск и буроугольный воск и перемешивают при нагревании до образования конечного продукта.

4. Способ по п. 3, **отличающийся** тем, что в качестве алканоламина используют этаноламин, диэтаноламин или триэтаноламин.