

УДК 676.085.4

А. Ю. Ключев¹, Н. Р. Прокопчук¹, В. Н. Данишевский², Е. Д. Скаковский³¹Белорусский государственный технологический университет²ОАО «Завод горного воска»³Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СОСТАВОВ МОДЕЛЬНЫХ
ДЛЯ ТОЧНОГО ЛИТЬЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАННОЙ КАНИФОЛИ**

Химическая модификация канифоли – важнейшего компонента составов модельных (СМ) для точного литья – позволила создать состав, превосходящий по ряду свойств базовые СМ марок ЗГВ-107 и ЗГВ-103. Исследование комплекса физико-механических характеристик новых СМ выявило сильные стороны модификатора канифоли как ингредиента СМ. При разработке рецептур СМ следует отдать предпочтение такой канифольной составляющей рецептуры, как диспропорционированная канифоль.

В статье приведены достоинства и недостатки ингредиентов составов модельных. Раскрыт химизм процесса диспропорционирования живичной канифоли, подробные условия проведения реакции. Выполнен анализ научных исследований об использовании йода и йодосодержащих соединений, а также их смесей с другими веществами в качестве катализаторов. Описан эксперимент по исследованию термостабильности канифольей, приведены ЯМР-спектры различных канифольей до и после модификации.

Представлены результаты лабораторных опытов, выполненных в лабораториях БГТУ, по расширенной номенклатуре показателей для наработанных экспериментальных образцов СМ. В соответствии с ними отобраны оптимальные варианты составов с использованием триэтаноламиновых солей сосновой и диспропорционированной живичной канифольей для расширенных промышленных испытаний и последующего внедрения в производство на предприятиях Российской Федерации.

Ключевые слова: канифоль, состав модельный для точного литья, химическая модификация, диспропорционирование, терпеноидномалеиновый аддукт.

Для цитирования: Ключев А. Ю., Прокопчук Н. Р., Данишевский В. Н., Скаковский Е. Д. Получение и исследование свойств составов модельных для точного литья с использованием диспропорционированной канифоли // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2024. № 1 (277). С. 21–35.

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-277-3.

A. Yu. Klyuev¹, N. R. Prokopchuk¹, V. N. Danishevskiy², Ye. D. Skakovskiy³¹Belarusian State Technological University²JSC “Mountain Wax Plant”³Institute of Physical-Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus**OBTAINING AND STUDYING THE PROPERTIES
OF MODEL COMPOSITIONS FOR PRECISION CASTING
USING DISPROPORTIONED ROSSIN**

Chemical modification of rosin, the most important component of model compositions (CM) for precision casting, made it possible to create a composition that is superior in a number of properties to the basic CM grades ZGV-107 and ZGV-103. The study of a complex of physical and mechanical characteristics of the new CM revealed the strengths of the rosin modifier as an ingredient of the CM. When developing CM formulations, preference should be given to the rosin component of the formulation, such as disproportionate rosin.

The article presents the advantages and disadvantages of the ingredients of model compositions. The chemistry of the process of disproportionation of gum rosin and detailed conditions for the reaction are revealed. An analysis of scientific research on the use of iodine and iodine-containing compounds, as well as their mixtures with other substances as catalysts, was carried out. An experiment to study the thermal stability of rosins is described, NMR spectra of various rosins before and after modification are presented.

The results of laboratory experiments carried out in the laboratories of BSTU are presented based on an expanded range of indicators for the developed experimental CM samples. In accordance with them, the optimal variants of compositions using triethanolamine salts of pine and disproportionate gum rosin were selected for extensive industrial testing and subsequent introduction into production at enterprises of the Russian Federation.

Keywords: rosin, model composition for precision casting, chemical modification, disproportionation, terpenoid-maleic adduct.

For citation: Klyuev A. Yu., Prokopchuk N. R., Danishevskiy V. N., Skakovskiy Ye. D. Obtaining and studying the properties of model compositions for precision casting using disproportionated rosin. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2024, no. 1 (277), pp. 21–35 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-277-3.

Введение. В настоящее время в авиационной, радиотехнической промышленности, морском и речном судостроении, приборостроении и ювелирном деле при изготовлении металлических изделий сложной геометрической конфигурации часто используют метод точного литья по выплавляемым моделям. Он позволяет исключить сложную, а порой и невозможную обработку металлических сплавов механическим способом, которая к тому же связана с большими энергозатратами и отходами. Единственным предприятием в Республике Беларусь по производству составов модельных (СМ) типа пластичного (ЗГВ-103) и более жесткого (ЗГВ-101) для машиностроения является ОАО «Завод горного воска».

Важнейший первый шаг метода – создание оригинальной рецептуры модели изделия. Промышленное использование технологии литья по выплавляемым моделям предполагает оптимизацию свойств ингредиентов составов модельных и, как результат, улучшение эксплуатационных характеристик модели. Для модификации воскового шаблона СМ (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 СМ является актуальной задачей и может способствовать коммерческому успеху при продвижении улучшенных материалов как на внутреннем, так и на внешнем рынках.

Основная часть. Сотрудниками кафедры «Технология нефтехимического синтеза и переработки пластических масс» УО «Белорусский государственный технологический университет», ОАО «Завод горного воска» и лаборатории органического катализа ГНУ «Институт физико-органической химии НАН Беларуси» на протяжении ряда лет проводятся исследования в области модифицирования канифоли и ее использования в СМ для точного литья по выплавляемым моделям. В технологии изготовления моделей

исключительное значение приобретает проблема повышения технологических и эксплуатационных характеристик СМ, что требует новых подходов к подбору ингредиентов и созданию более эффективных композиций на их основе. В условиях Республики Беларусь одним из перспективных направлений является применение в качестве ингредиентов СМ вторичных продуктов канифоли, полимерных и нефтехимических продуктов.

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

Метод литья по выплавляемым моделям благодаря преимуществу по сравнению с другими способами изготовления отливок получил значительное распространение в машиностроении и приборостроении. Он 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 СМ с улучшенными эксплуатационными свойствами являются: 1) точное литье всегда будет востребовано машиностроением; 2) на рынке Республики Беларусь, стран СНГ, США, Германии, Франции и других присутствует широкий спектр СМ с различными эксплуатационными характеристиками; 3) анализ научной и патентной литературы показывает, что наблюдается тенденция к улучшению эксплуатационных свойств СМ.

В Республике Беларусь единственным производителем СМ является ОАО «Завод горного воска» (г. п. Свислочь). Производимые им СМ являются экспортоориентированными и поставляются только на машиностроительные предприятия

Российской Федерации. 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 СМ уступают аналогичным зарубежным. Ввиду высокой значимости деталей машиностроения, производимых по технологии точного литья, для крупнейших моторостроительных предприятий Российской Федерации актуальна разработка новых эффективных составов модельных.

Качества используемых ингредиентов описаны ниже.

Парафин придает моделям пластичность и устойчивость к образованию трещин. Буроугольный воск обладает высокой прочностью и твердостью, значительной хрупкостью, способствует образованию твердой блестящей поверхности модели.

Церезин характеризуется более высокой пластичностью и теплоустойчивостью по сравнению с парафином хорошо сплавляется с парафином и стеарином при температуре 70–80°C, с буроугольным воском – при 100–110°C, с канифолью – при 140°C.

Этилцеллюлоза – разновидность простых эфиров целлюлозы, мелкокристаллический белый или светло-желтый порошок, применяется как пластификатор и упрочнитель парафиностеариновых составов, а также составов с канифолью и церезином.

Торфяной воск обладает более высокой прочностью и теплоустойчивостью.

Полиэтилен увеличивает термостойкость и прочность СМ, 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 теплоустойчивость и механическую прочность.

Карбамид – $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ – техническая мочевины, 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 СМ повышенной прочности и термостойкости (теплоустойчивости). При большом содержании канифоли в СМ он приобретает хрупкость, прилипает к оснастке, утрачивает технологические свойства при многократном использовании.

В настоящее время в рецептурах СМ на ОАО «Завод горного воска» кроме традиционно используемых нефтехимических продуктов, применяется немодифицированная живичная канифоль (рис. 1). В СМ содержание канифоли составляет от 5 до 15 мас. % [2, 3].

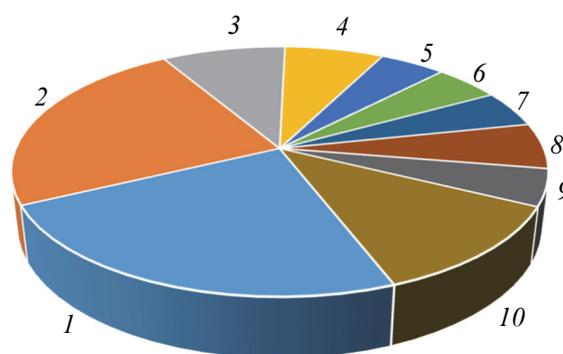


Рис. 1. Графическое изображение обобщенного группового состава СМ:
1 – парафин; 2 – буроугольный воск; 3 – церезин;
4 – полиэтиленовый воск; 5 – торфяной воск;
6 – полимерные добавки; 7 – борная кислота;
8 – этилцеллюлоза; 9 – карбамид; 10 – канифоль

Однако недостатками канифоли являются: кристаллизация в растворах, полимерных композициях, пропиточных составах и в маслах вследствие большого содержания в канифоли абиединовой кислоты; относительно невысокие устойчивости к термоокислительной деструкции, теплоустойчивости из-за содержания абиединовой кислоты с сопряженными двойными связями, стойкость к окислению кислородом воздуха в полимерных композициях. Ввиду того, что основная живица добывается весной, летом и осенью (является сезонным продуктом), а также в различных географических местах нашей планеты, получаемая из нее канифоль характеризуется разным содержанием абиединовой кислоты и физико-химическими свойствами.

Одним из путей, повышающих эксплуатационные свойства СМ и делающих их стабильными, является использование в композициях модифицированных канифолей. Проведенные нами опыты (1990–2023 гг. в УО «Белорусский государственный технологический университет», ГНУ «Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси», химико-технологический центр НАН Беларуси, ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси») показали, что в зависимости от глубины химического модифицирования канифоли органическими реагентами (реакция диспропорционирования) можно получить продукты, обладающие высокой пластичностью, устойчивостью к термоокислительной деструкции,

высокой вязкостью и пленкообразующими свойствами, отсутствием склонности к кристаллизации. По своим физико-химическим свойствам модифицированная канифоль выгодно отличается от исходной. Ранее проведенные поисковые работы по использованию диспропорционированной канифоли в СМ продемонстрировали, что она значительно улучшает эксплуатационные свойства состава.

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 тетрагидроабиетиновые кислоты (см. рис. 2).

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 [4].

Согласно литературным данным, для диспропорционирования канифоли используются катализаторы многократного применения, и в частности палладий, нанесенный на уголь БАУ-3 [5–7].

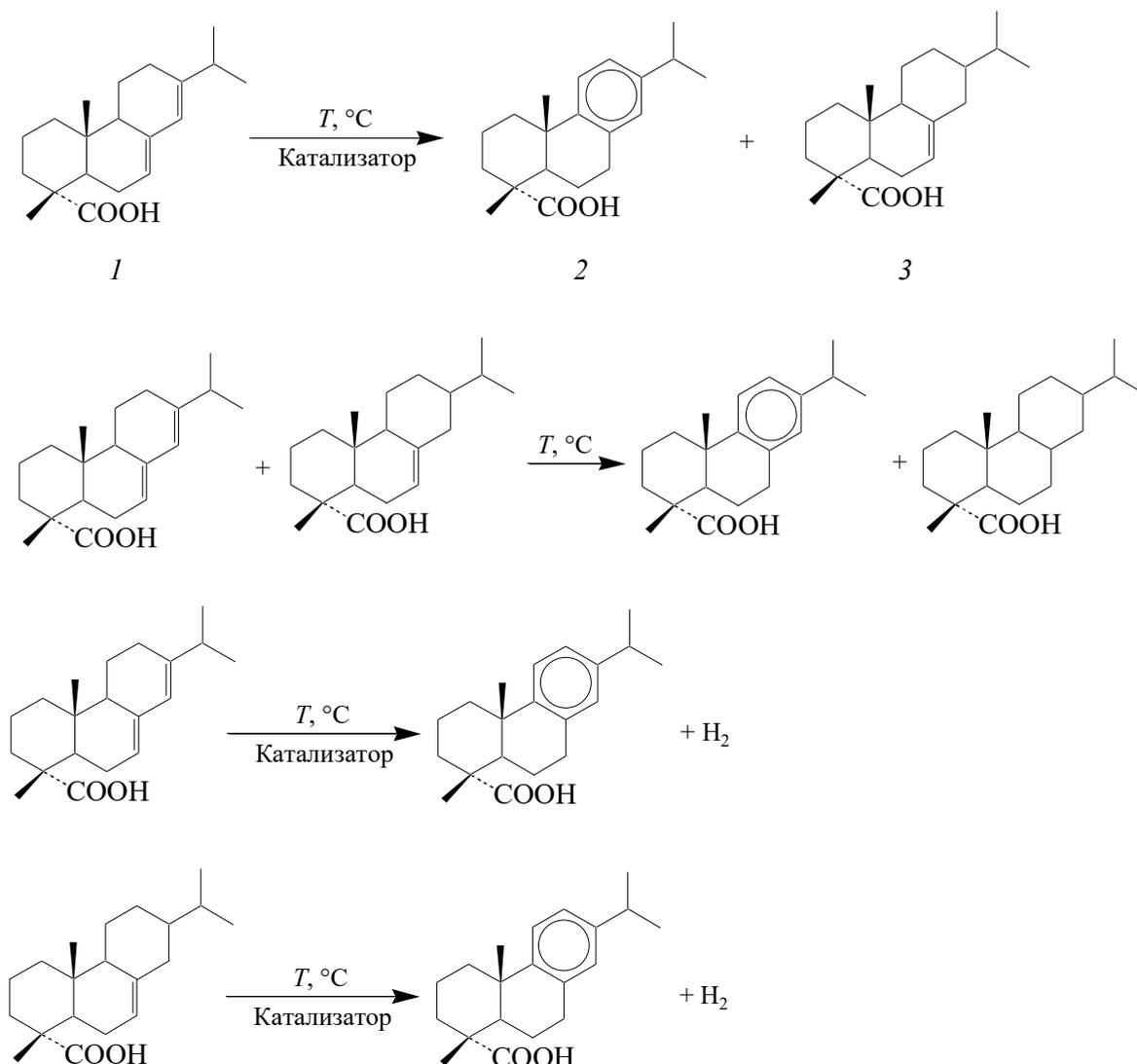


Рис. 2. Диспропорционирование H_2 в живичной канифоли в присутствии йодсодержащего катализатора:
 1 – абиетиновая кислота; 2 – дегидроабиетиновая кислота; 2 – дигидроабиетиновая кислота;
 4 – тетрагидроабиетиновая кислота

Такой класс катализаторов обладает рядом достоинств:

- глубокое диспропорционирование смоляных кислот с сопряженными иными 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.

Среди недостатков можно назвать следующие:

- 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 одноразового 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 [8]. Процесс проводят в растворителе при температуре 180–220°C. 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 0,8–8,0% и кислотным числом КЧ = 158–169 мг КОН/г.

Известен также способ диспропорционирования таллового масла в присутствии 0,01–1,50% иодида натрия, иодида калия и 0,01–3,0% серы в качестве катализатора при 235°C в течение 4 ч в атмосфере азота [9].

Известен способ диспропорционирования канифоли с использованием в качестве катализатора йода или йодсодержащего соединения с последующим добавлением фосфатов калия в количестве 0,05–1,0% при температуре 250–300°C [10].

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°C и повышенном давлении до 3 атм представлен в источнике [11].

Известен способ диспропорционирования канифоли, таллового масла или их смеси с использованием в качестве катализатора гексагидрата хлорида или бромиды железа и йода [12].

Процесс диспропорционирования канифоли или таллового масла ведут путем нагрева последних в присутствии катализатора, содержащего йод, соединения железа и аммиака, соли аммония или амина [13].

Предложен способ диспропорционирования смесей жирных и смоляных кислот [14] путем нагревания при температуре 230–260°C 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 [15], согласно которому смесь жирных кислот и канифоли (или таллового масла) нагревают в присутствии 0,5–3,0% серы и 0,075–0,3% йода при температуре 180–250°C в течение 2–3 ч и получают продукт с массовой долей абиетиновой кислоты менее 1% и жирных кислот с неконъюгированными двойными связями менее 2%. Опираясь на все вышеизложенное, для дальнейшей работы мы выбрали йодсодержащие катализаторы.

Экспериментальная часть. 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 аналитическому обзору, в качестве катализатора – I₂. Физико-химические свойства полученных образцов диспропорционированной живичной канифоли и ее солей определяли по методике, описанной в источнике [16]. Ввиду того, что на производстве при заливке в пресс-формы СМ подвергаются тепловым нагрузкам в интервале температур 100–200°C и выше, содержащиеся в них канифольные продукты подвергаются процессам термоокислительной деструкции, а это отрицательно сказывается на эксплуатационных свойствах самих СМ. Поэтому данные о термостабильности канифолей и их солей необходимы при разработке новых СМ.

Для определения величины параметров термоокислительной деструкции канифолей СЖК и ДЖК были использованы методы динамической термогравиметрии [17]. Данные исследований представлены в табл. 1.

Исследования проведены на дериватографе фирмы МОМ типа ОД-ЮЗ 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 ДТЛ-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 тетрагидроабиетиновых кислот до 73,0–66,8% (продолжительность реакции 2–4 ч, температура 220 ± 5°C, содержание йодсодержащего катализатора 0,5–1,0 мас. %).

Таблица 1

Состав и физико-химические характеристики диспропорционированной канифоли

Образец	Продолжительность диспропорционирования, ч	Состав смоляных кислот		Свойства продукта		$T_d^{дпт}$	$T_d^{дта}$	$T_d^{ср}$	E_d , кДж · моль ⁻¹
		кислоты с сопряженными двойными связями	смесь де-, ди- и тетрагидро-абиетиновой кислот	T_p , °С	КЧ, мг КОН/г	°С			
0	–	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	155,0	263,0	275,0	269,0	91,0
ДЖК ₂	2	9,7	66,8	65Д	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. ДЖК_{0,5}, ДЖК₁, ДЖК₂, ДЖК₃, ДЖК₄ – диспропорционированная живичная канифоль, полученная в присутствии йодсодержащего катализатора (0,5 ± 1,0 мас. %) при $T = 220 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 0,5; 1; 2; 3 и 4 ч соответственно, с последующим ее вакуумированием при $P = 20\text{--}30$ мм рт. ст.; T_p – температура размягчения образцов (°С); КЧ – кислотное число, мг КОН/г; $T_d^{дпт}$ – температура начала отклонения кривой дифференциальной термогравиметрии; $T_d^{дта}$ – температура начала экзотермического эффекта на кривой ДТА, связанного с началом окисления; $T_d^{ср} = (T_d^{дпт} + T_d^{дта}) / 2$ – температура деструкции по усредненным данным кривых ДТГ и ДТА; E_d – энергия активации термоокислительной деструкции.

Наиболее термостабильным образцом является канифоль ДЖК₂ ($T_d^{ср} > 281,0^\circ\text{C}$). Это можно объяснить тем, что с увеличением глубины диспропорционирования (продолжительность проведения реакции более 2 ч) наблюдается процесс декарбонирования смоляных кислот, который снижает температуру размягчения T_d , кислотное число КЧ и устойчивость к термоокислительной деструкции T_p исследуемых образцов диспропорционированной канифоли.

Канифоль состоит из 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 состава бальзамов из живицы сосны обыкновенной [18], а также самой живицы [19]. Метод ЯМР, приведенный в работах [18–19], показал эффективность его использования для анализа смолянки кислот канифоли.

В ГНУ «Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси» кандидатом химических наук Скаковским Е. Д. были установлены химические составы СЖК и ДЖК методом ЯМР ¹H и ¹³C [20, 21]. Все образцы растворяли в CDCl₃ (10%-ный раствор). Спектры

записывали на ЯМР-спектрометре AVANCE-500 (с рабочими частотами 500 МГц для ядер ¹H и 125 МГц для ¹³C). Химические сдвиги сигналов протонов соединений определяли по сигналу CHCl₃ ($\delta = 7,27$ м. д., примесь CDCl₃), а химические сдвиги ¹³C 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), палостровой (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 ¹³C 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. 2, б, цифрами обозначены линии поглощения соответствующих смоляных кислот.

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

Цифрами обозначены линии, принадлежащие протонам соответствующих кислот.

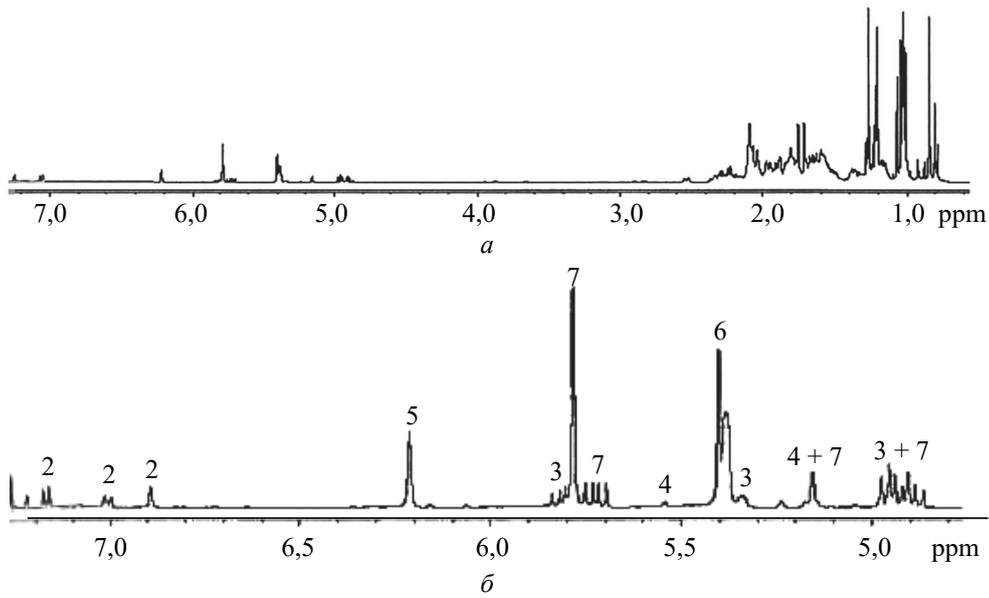


Рис. 3. ЯМР ^1H -спектр раствора сосновой живичной канифоли в CDCl_3 :
a – полный спектр; *б* – область ароматических и олефиновых протонов

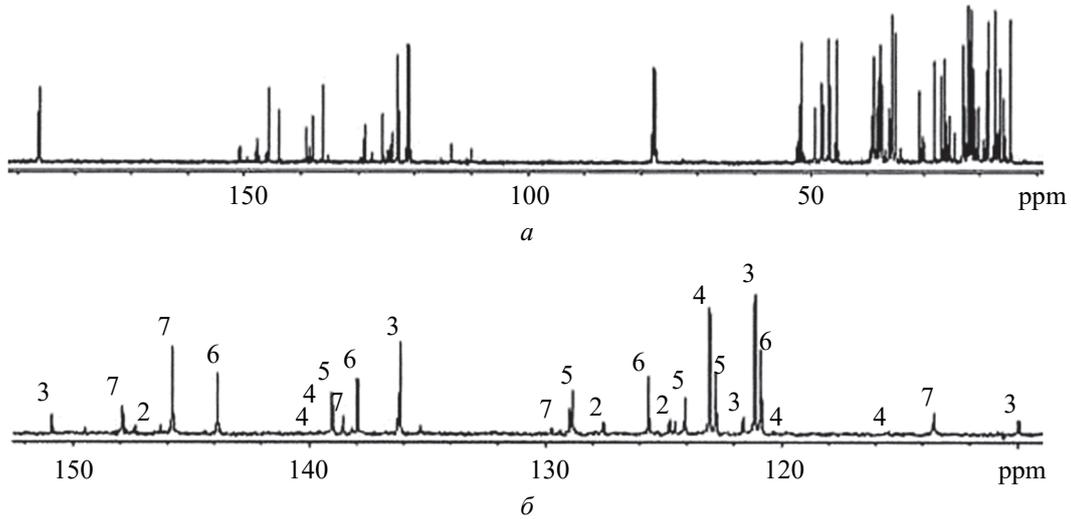


Рис. 4. ^{13}C ЯМР-спектр раствора сосновой живичной канифоли в CDCl_3 :
a – полный спектр; *б* – область ароматических и олефиновых углеродов

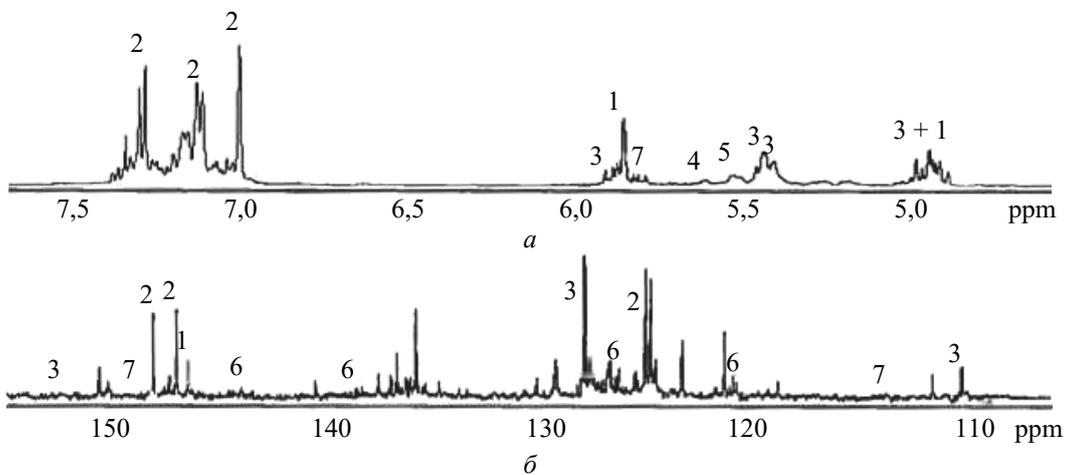


Рис. 5. ЯМР-спектр раствора диспропорционированной канифоли в CDCl_3
 (область ароматических и олефиновых сигналов):
a – ^1H -спектр; *б* – ^{13}C -спектр

Анализ области поглощения ароматических протонов демонстрирует, 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 ДЖК₂ представлен в табл. 2.

Как видно из табл. 2, канифоль ДЖК₂ отличается от канифоли СЖК большим содержанием в ней дегидроабетиновой – 60,4% и дигидроабетиновой – 6,4% кислот (термостабильные кислоты) и низким содержанием абетиновой кислоты – 2,6% (менее термостабильная кислота). Известно, что дигидроабетиновая кислота существует в виде трех изомеров, отличающихся положением двойной связи.

Таблица 2

Состав канифолей

Образец	Состав, %	
	СЖК	ДЖК ₂
Абетиновая кислота	35,1	2,6
Левопимаровая кислота	1,5	–
Пальюстровая кислота	24,3	7,1
Неоабетиновая кислота	16,3	–
Изопимаровая кислота	5,0	7,7
Пимаровая кислота	10,4	3,9
Дегидроабетиновая кислота	5,2	60,4
Дигидроабетиновая кислота	–	6,4
Тетрагидроабетиновая кислота	–	–
Компоненты неустановленного состава	2,2	11,9

Нам удалось идентифицировать одну из них, строение которой представлено на рис. 6.

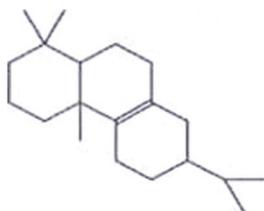


Рис. 6. Изомер дигидроабетиновой кислоты

На рис. 4, б показаны два углеродных сигнала двойной связи дигидроабетиновой кислоты. Для отнесения сигналов двух других кислот необходимы дополнительные исследования. Мы их причислили к компонентам неустановленного состава.

Далее на основе канифолей СЖК и ДЖК₂ были получены их термостабильные алканоламиновые

соли в расплаве при температуре 110–120°C. Используемые для этих целей алканоламины [22] – 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°C алканоламины реагируют с карбоновыми кислотами или их ангидридами с образованием термостабильных солей.

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

Как видно из табл. 3, по всем критериальным параметрам ($T_d^{дтг}$, $T_d^{дта}$, $T_d^{ср}$) устойчивость к термоокислительной деструкции возрастает от этаноламиновых солей до триэтаноламиновых солей канифолей. Обработка канифолей этанол-, диэтанол-, триэтаноламином повышает ее устойчивость к термоокислительной деструкции.

Таблица 3

Параметры термостойкости солей канифолей по данным динамической термогравиметрии, °С

Образец	$T_d^{дтг}$	$T_d^{дта}$	$T_d^{ср}$
СЖК	230	210	220
ЭАССЖК	260	270	265
ДАССЖК	288	292	290
ТАССЖК	314	310	312
ДЖК ₂	272	290	281
ЭАСДЖК	288	355	322
ДАСДЖК	315	380	348
ТАСДЖК	324	389	357

Примечание. ЭАССЖК и ЭАСДЖК – этаноламиновая соль СЖК и ДЖК соответственно; ДАССЖК и ДАСДЖК – диэтаноламиновая соль СЖК и ДЖК соответственно; ТАССЖК и ТАСДЖК – триэтаноламиновая соль СЖК и ДЖК соответственно.

Так, абсолютные значения $T_d^{ср}$ для исследованных солей: ЭАССЖК в среднем на 45°C выше, для ДАССЖК в среднем на 70°C выше, для ТАССЖК в среднем на 92°C выше, для ЭАСДЖК в среднем на 41°C выше, для ДАСДЖК в среднем на 67°C выше, для ТАСДЖК в среднем на 76°C выше по сравнению со значением $T_d^{ср}$ для исходных СЖК и ДЖК. При этом с увеличением молекулярной массы вводимого в реакцию солеобразователя аминспирта от 61,08 (этаноламин) до 149,18 (триэтаноламин) наблюдается соответствующее увеличение значения $T_d^{ср}$ 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;
ТАСДЖК > ДАСДЖК > ЭАСДЖК > ДЖК₂.

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

Таким образом, на основании проведенных исследований можно рекомендовать использовать при разработке новых рецептур СМ в качестве термостабильных пластифицирующих добавок алканоламиновые соли канифоли и ДЖК. Для наработки экспериментальных образцов СМ использовали канифоли СЖК и ДЖК. В качестве аналога рассмотрен состав модельной марки ЗГВ-103 [2, 3].

Наработанные экспериментальные образцы СМ прошли лабораторные испытания по расширенной номенклатуре показателей в лабораториях БГТУ [23–25], Стендовые испытания образцов СМ были проведены в Центральной заводской лаборатории ОАО «Завод горного воска» по методике, описанной в источнике [3].

Для проведения испытаний по методикам, представленным в [24–26] из экспериментальных образцов СМ методом свободной заливки в стальные хромированные формы были получены лопатки и бруски, которые затем подвергались механическому воздействию.

Результаты испытаний приведены в табл. 4.

Данные получены в лабораториях УО «Белорусский государственный технологический университет».

Как видно из данных табл. 4, I серия составов СМ-1–СМ-3 содержит алканоламиновые соли СЖК, II серия СМ-4–СМ-6 содержит алканоламиновые соли ДЖК. Состав ЗГВ-103 – прототип [2], содержит триэаноламиновую соль живичной канифоли.

В сериях I и II наблюдаются идентичные закономерности в изменениях физико-механических характеристик экспериментальных СМ. Так, с увеличением молекулярной массы алканоламина от этаноламина (61,08) к триэаноламину (149,18) наблюдаются снижение величин для I серии: σ_T : 4,77–3,46 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.

При этом СМ I серии по физико-механическим характеристикам превышают на 15–20% соответствующие характеристики СМ II серии. Следует отметить, что составы I и II серий по физико-механическим характеристикам превосходят прототип ЗГВ-103 [2].

В табл. 5 приводятся физико-механические характеристики СМ, испытанных по методике, описанной в источнике [3]. Данные получены в Центральной заводской лаборатории ОАО «Завод горного воска».

Таблица 4

Физико-механические свойства экспериментальных СМ, полученных методом свободной заливки

Номер серии	Образец	Алканоламиновая соль, входящая в СМ*	Температура каплепадения $T_K, ^\circ C$	Предел текучести, σ_T , МПа	Предел прочности σ_P , МПа	Напряжение при изгибе σ_{II} , МПа
I	СМ-1*	ЭАССЖК	92,0	4,79	4,79	8,98
	СМ-2*	ДАССЖК	88,0–88,5	4,49	4,29	6,72
	СМ-3*	ТАССЖК	89,0–91,0	3,46	3,46	5,47
II	СМ-4*	ЭАСДЖК	91,5	3,85	3,87	7,09
	СМ-5*	ДАСДЖК	91,0	3,70	3,67	5,67
	СМ-6*	ТАСДЖК	88,0–90,5	3,57	2,89	4,87
III	ЗГВ-103 [2]	ТАССЖК	87,0	3,1	2,7	3,9

* В составы СМ-1–СМ-6 входят 15 мас. % алканоламиновых солей.

** Содержание триэаноламиновой соли в СМ (ЗГВ-103) составляет 12 мас. %.

Таблица 5

Физико-механические свойства экспериментальных СМ

Номер серии	Образец	Предел прочности при статическом изгибе, температура $(19 \pm 1)^\circ C$, σ_{II} , МПа	Теплоустойчивость, $T_y, ^\circ C$	Массовая доля золы, мас. %, не более	Температура каплепадения $T_K, ^\circ C$	Усадка $U, \%$
I	СМ-1	9,5	41,0	0,031	92,0	0,98
	СМ-2	9,22	42,0	0,03	88,0–88,5	0,98
	СМ-3	9,0	43,0	0,08	91,0	0,96
II	СМ-4	8,7	42,0	0,02	91,5	0,95
	СМ-5	8,6	43,0	0,018	91	0,95
	СМ-6	8,5	44,0	0,07	90,5	0,83
III	ЗГВ-103 [2]	5,5–6,2	38,0–40,0	0,05–0,10	80,0–87,0	0,8–1,1

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

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

Так, с увеличением молекулярной массы алканолamina, используемого для модификации канифоли в процессе получения СМ, наблюдаются снижение предела прочности и увеличение теплоустойчивости соответственно для каждой из серий: σ_T : 9,5–9,0 МПа и 8,7–8,5 МПа; T_y : 41–43°C и 42–47°C.

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

По физико-механическим свойствам экспериментальные СМ-1–СМ-6 по пределу прочности и теплоустойчивости превосходят прототип ЗГВ-103 [2].

Как видно из табл. 4 и 5, данные исследований СМ, полученные при использовании разных методов 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 СМ, рецептуры которых приведены в табл. 6.

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

Определение физико-механических характеристик СМ проводили по методике, представленной в [3], в ЦЗЛ ОАО «Завод горного воска».

Как видно из данных табл. 6, введение в рецептуру СМ (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 [3].

С увеличением введения в СМ канифоли СЖК, а значит, и с повышением содержания в нем соли ТАССЖК, значительно увеличивается теплоустойчивость СМ – с 38,0 до 43,0°C.

Таблица 6

Состав и физико-механические характеристики СМ

При- мер	Заявляемый состав, мас. %			Физико-механические характеристики				
	нефтехими- ческие продукты	СЖК/ ДЖК	триэта- ноламин	предел прочности при статическом изгибе при темпера- туре $(19 \pm 1)^\circ\text{C}$, $\sigma_{из}$, МПа	теплоустой- чивость T_y , °C	массовая доля золы, мас. %	температура каплепаде- ния T_k , °C	линейная усадка U , %
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	43,0	0,07	90,0	0,8
7	77,5	15,0	7,5	8,4	43,0	0,06	89,5	0,85
8	73,7	17,5	8,8	7,0	43,0	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	44,0	0,07	90,5	0,8
14	81,5	12,5	6,0	8,2	45,0	0,06	89,5	0,9
16	77,5	15,0	7,5	8,0	46,0	0,05	88,0	0,8
17	73,7	17,5	8,8	6,5	46,0	0,05	87,5	0,85
18	Прототип ЗГВ-103 [2]			5,5–6,2	38,0–40,0	0,05–0,1	80,0–87,0	0,8–1,1

Однако при этом наблюдается снижение предела прочности при статическом изгибе СМ с 10,5 до 7,0 МПа.

Наиболее оптимальными СМ являются составы, рецептуры которых приведены в примерах 3–7. По своим физико-механическим характеристикам эти СМ (предел прочности 9,8–8,4 МПа и теплоустойчивость 41,0–40,0°C) значительно превосходят прототип ЗГВ-103 [2].

Как видно из данных табл. 6, введение в рецептуры СМ (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 [3].

С увеличением введения в СМ канифоли ДЖК, а значит, и с повышением содержания в нем соли ТАСДЖК значительно увеличивается теплоустойчивость СМ – с 38,0 до 46,0°C. Однако при этом наблюдается снижение предела прочности при статическом изгибе СМ с 10,5 до 6,5 МПа.

Наиболее оптимальными СМ являются составы, рецептуры которых приведены в примерах 11–16. По своим физико-механическим характеристикам (предел прочности 9,4–8,0 МПа и теплоустойчивость 43,0–46,0°C) эти СМ значительно превосходят прототип состав ЗГВ-103 [2].

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

В ассортименте выпуска составов СМ одно из мест занимает состав ЗГВ-103 [2], в рецептуру которого входит СЖК и дополнительно церезин, повышающий пластичность самого состава. В процессе получения СМ канифоль модифицируют триэтаноламином с образованием триэтаноламиновой соли канифоли, которая, в свою очередь, в рецептуре СМ выполняет роль пластификатора. Согласно вышеприведенным исследованиям с целью повышения теплоустойчивости состава, расширения диапазона его применения в литейном производстве нами были рекомендованы экспериментальные СМ (аналогичного типа) с использованием наиболее термостабильной соли ТАСДЖК с различным ее содержанием в рецептуре.

Опытные образцы СМ, полученные с применением диспропорционированной живичной канифоли – состав ЗГВ-103М [26–28] –

прошли успешные лабораторные и расширенные производственные испытания на машиностроительных предприятиях Российской Федерации и были рекомендованы для производства их использованием в литейном производстве для точного литья по выплавляемым моделям.

Таким образом, как показывают проведенные исследования, применение термостабильной модифицированной канифоли в рецептурах СМ 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.

Технология получения модельных составов для точного литья с использованием диспропорционированной канифоли. Полученные результаты исследования легли в основу разработки рецептуры и технологии получения состава модельного марки ЗГВ-103М [26, 28].

Технологическая схема процесса получения СМ представлена на рис. 7.

Получение СМ осуществляется на установке, состоящей из следующего оборудования: реактор из нержавеющей стали с обогреваемой рубашкой, снабженный мешалкой с мотор-редуктором и загрузочным люком, расположенным на крышке с уплотнителем, внизу реактора находится сливной патрубков, перекрываемый вентилем; теплогенератором, заполненным теплоносителем (силиконовое масло) с установленными в нем электронагревателями, автоматическим датчиком – регулятором температуры и циркуляционным насосом с электроприводом; приемником из картонного барабана для выгрузки продукта.

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

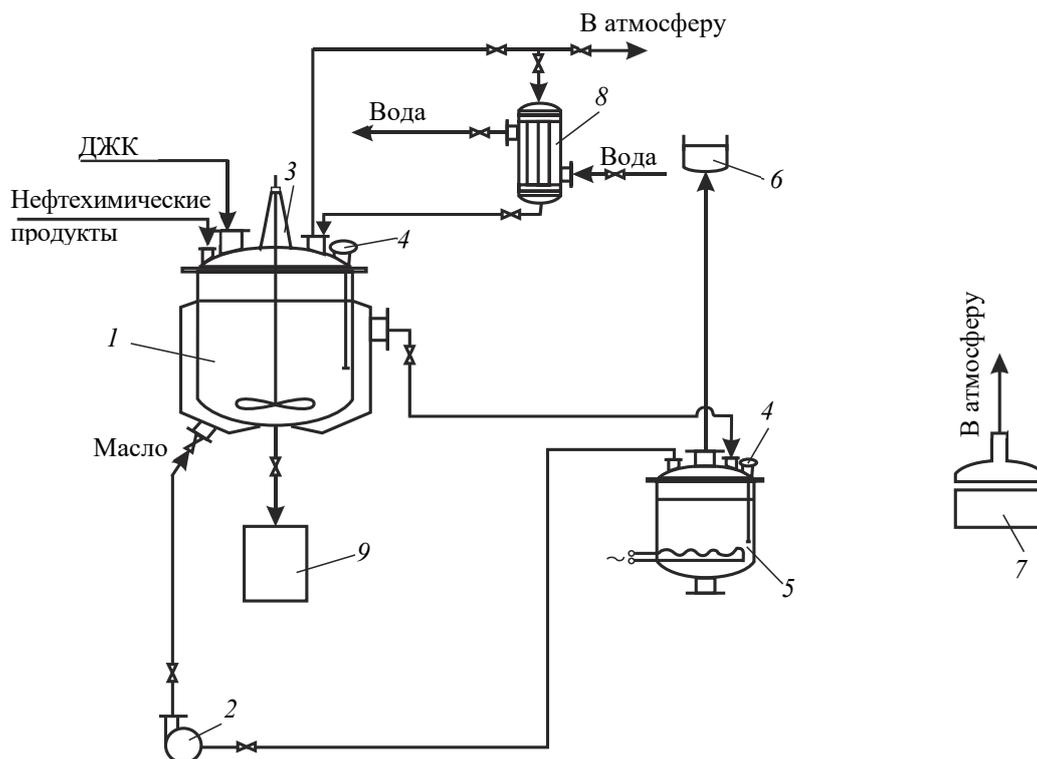


Рис. 7. Технологическая схема получения СМ для точного литья:
 1 – реактор с обогреваемой рубашкой; 2 – циркуляционный насос; 3 – мешалка;
 4 – термометр; 5 – теплогенератор; 6 – расширительный бачок;
 7 – емкость для дробления канифоли; 8 – холодильник; 9 – сборник

Гомогенизацию СМ осуществляют в течение 60 мин при температуре 105–115°C. 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°C, 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 СМ 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.

Выпущенные опытные партии СМ ЗГВ-103М на ОАО «Завод горного воска» прошли успешные промышленные испытания на ОАО «МПП имени В. В. Чернышова» (Российская Федерация, г. Москва) и были рекомендованы для внедрения на машиностроительных предприятиях Российской Федерации, на которых используется

точное литье изделий сложной геометрической конфигурации [26–28].

С 2012 г. было налажено производство ЗГВ-103М на ОАО «Завод горного воска». В настоящее время с ОАО «Завод горного воска» и кафедрой технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов УО «Белорусский государственный технологический университет» проводятся дальнейшие исследования в рамках темы ГНТП по созданию высокоэффективных СМ для машиностроительных предприятий Российской Федерации и Республики Беларусь.

Заключение. Проведенная химическая модификация канифоли 0,5–1,0% I₂ при температуре (220 ± 5)°C – важнейшего компонента СМ для точного литья – позволила создать составы, превосходящие по ряду свойств базовый СМ марки ЗГВ-103. Исследования комплекса физико-механических характеристик канифоли ДЖК убедительно доказали ее превосходство при использовании СМ типа ЗГВ-103.

При разработке новых рецептов СМ следует отдать предпочтение такой канифольной составляющей, как канифоль ДЖК.

Состав модельный ЗГВ-103М внедрен в производство на ОАО «Завод горного воска» (г. п. Свислочь, Республика Беларусь).

Список литературы

1. Исследование возможности использования модифицированной канифоли в модельных составах для точного литья (обзор) / П. Р. Прокопчук [и др.] // Труды БГТУ. 2012. № 4: Химия, технология органических веществ и биотехнологии. С. 106–118.
2. Модельный состав для точного литья (варианты): пат. ВУ 12477 / В. В. Мулярчик, В. Н. Данишевский, В. Г. Константинов, Р. В. Титенкова, Н. Р. Прокопчук, А. Ю. Клюев, Н. Г. Козлов, Е. И. Рожкова. Оpubл. 30.10.09.
3. Составы модельные: ТУ РБ 00203358.003-98. Минск: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 1998. 13 с.
4. Зандерманн В. Природные смолы, скипидары, талловое масло. М.: Лесная промышленность, 1964. 576 с.
5. Немцов М. С., Шендерович Ф. С. Модифицирование канифоли с целью получения эмульгаторов для производства бутадиен-стирольных каучуков // Каучук и резина. 1961. № 2. С. 4–11.
6. Диспропорционированная канифоль [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://msd.com.ua/kanifol/disproporcionirovannaya-kanifol>. Дата доступа: 21.11.2013.
7. Способ диспропорционирования канифоли: а. с. 180574 СССР / М. С. Немцов [и др.]. Оpubл. 18.05.66.
8. Способ получения диспропорционированной канифоли: а. с. 731790 СССР / Е. Г. Полуйко, Н. П. Зыкова, А. Б. Паршуков; Центр. науч. исслед. и проектный ин-т лесохимической промышленности. Оpubл. 30.06.81.
9. Заявка № 57-165499, Япония, МКИ С 11 D 15/00. Оpubл. 12.10.82.
10. Способ получения эмульгатора на основе таллового масла: пат. RU 2054021 / О. В. Сигов, В. Г. Филь, В. Н. Папков, Н. П. Титова, М. Я. Цырлов, Л. Д. Кудрявцев, А. В. Молодыка, В. А. Привалов, П. В. Образцов, Н. П. Кулаков, В. Е. Ударов. Оpubл. 10.02.96.
11. Метод получения канифольных продуктов. Патент Великобритании 2060637 / А. Джонсон. Оpubл. 12.05.81.
12. Способ получения эмульгатора диспропорционированием ненасыщенных кислот: пат. RU 2174994 / А. В. Гусев, В. Д. Конюшенко, В. А. Привалов, А. В. Рачинский, А. В. Солдатенко, А. Е. Шевченко, В. Н. Папков, Н. П. Титова, М. Я. Цырлов. Оpubл. 20.10.01.
13. Joao M. G. Correia. Disproportionation of unsaturated acids in rosin or tall oil. Patent US 4659513 A, 1980.
14. Способ диспропорционирования смесей жирных и смоляных кислот: пат. RU 2144527 / Б. А. Радбиль, В. А. Чупрова, Б. А. Золин, В. И. Климанский, Ю. П. Баженов, И. Ш. Насыров, Р. Х. Рахимов, П. И. Кутузов. Оpubл. 20.01.2000.
15. Способ диспропорционирования канифоли: а. с. 1742298 СССР / Б. А. Радбиль [и др.]. Оpubл. 23.06.92.
16. Вершук В. И., Гурич Н. А. Методы анализа сырья и продуктов канифольного производства / Л.: Гослесбумиздат, 1960. 190 с.
17. Прокопчук Н. Р. Определение энергии активации деструкции полимеров по данным термogrавиметрии // Пластические массы. 1983. № 10. С. 24–25.
18. Определение методом ЯМР состава бальзамов из живицы сосны обыкновенной / Е. Д. Скаковский [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. 2008. Т. 75, № 3. С. 411–415.
19. Анализ состава живицы обыкновенной методом ЯМР / Е. Д. Скаковский [и др.] // Вестник Междунар. общества академии экологической безопасности и природопользования (МОАЭБП). 2008. Вып. 4 (11). С. 40–43.
20. ЯМР-анализ состава канифолей / А. Ю. Клюев [и др.] // Сб. науч. ст. 2009. Вып. XVI. С. 220–223.
21. 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.
22. Справочник химика: в 6 т. / Б. П. Никольский [и др.]; под ред. Б. П. Никольского. 2-е изд. Л.; М.: Химия, 1966. Т. 2. 1168 с.
23. Пластмассы: метод испытания на статический изгиб: ГОСТ 4648–71. М.: Изд-во стандартов, 1971. 12 с.
24. Пластмассы. Метод испытания на растяжение: ГОСТ 11262–80. М.: Изд-во стандартов, 1980. 11 с.

25. Нефтепродукты: метод определения температуры каплепадения: ГОСТ 6793–74. М.: Изд-во стандартов, 1974. 3 с.
26. Модельный состав для точного литья и способ его получения: пат. ВУ 18054 / И. А. Латышевич, В. В. Мулярчик, В. Н. Данишевский, В. Г. Константинов, Н. Р. Прокопчук, Р. В. Титенкова, Н. Г. Козлов, А. Ю. Клюев. Оpubл. 28.02.14.
27. Модельный состав для точного литья и способ его получения: пат. ЕПВ 22719 / Р. В. Титенкова, А. Ю. Клюев, Н. Р. Прокопчук, В. В. Мулярчик, В. Н. Данишевский, В. Г. Константинов, Н. Г. Козлов, И. А. Латышевич. Оpubл. 29.02.2016.
28. 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.

References

1. Prokopchuk N. R., Gorshcharik N. D., Klyuev A. Yu., Kozlov N. G., Rozhkova E. I., Latyshevich I. A. Research possibility of using modified rosin in model compositions for precision casting (Review). *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 4: Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, pp. 106–118 (In Russian).
2. Mulyarchik V. V., Konstantinov V. G., Danishevskiy V. N., Ryazantseva A. A., Titenkova R. V. Model composition for precision casting (options). Patent BY 12477, 2009 (In Russian).
3. TU RB 00203358.003-98. Model compositions. Technical conditions. Minsk, Belorusskiy gosudarstvennyy institut standartizatsii i sertifikatsii Publ., 1998. 13 p. (In Russian).
4. Zanderman V. *Prirodnyye smoly, skipidary, tallovoye maslo* [Natural resins, turpentine, tall oil]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1964. 576 p. (In Russian).
5. Nemtsov M. S., Shenderovich F. S. Modification of rosin to obtain emulsifiers for the production of styrene-butadiene rubbers. *Kauchuk i rezina* [Rubber and Rubber], 1961, no. 2, pp. 4–11 (In Russian).
6. Disproportioned rosin. Available at: <http://msd.com.ua/kanifol/disporporcionirovannaya-kanifol>. (accessed 11.21.2013).
7. Nemtsov M. S., Radchenko I. I., Ryskin M. I., Fischer S. L., Shenderovich F. S. Method of disproportionation of rosin. Certificate of authorship SU 180574, 1966 (In Russian).
8. Poluiko E. G., Zykova N. P., Parshukov A. B. Method for obtaining disproportionate rosin. Certificate of authorship SU 731790, 1981 (In Russian).
9. Request SU, Japan, 57-165499, 1982 (In Russian).
10. Sigov O. V., Fil V. G., Papkov V. N., Titova N. P., Tsyrllov M. Ya., Kudryavtsev L. D., Molodyka A. V., Privalov V. A., Obraztsov P. V., Kulakov N. P., Udarov V. E. Method for producing an emulsifier based on tall oil. Patent RU 2054021, 1996 (In Russian).
11. Johnson A. Method for obtaining rosin products. Patent GB 2060637, 1981 (In Russian).
12. Gusev A. V., Konyushenko V. D., Privalov V. A., Rachinsky A. V., Soldatenko A. V., Shevchenko A. E., Papkov V. N., Titova N. P., Tsyrllov M. Ya. Method for producing an emulsifier by disproportionation of unsaturated acids. Patent RU 2144994, 2001 (In Russian).
13. Joao M. G. Correia. Disproportionation of unsaturated acids in rosin or tall oil. Patent US 4659513 A, 1986.
14. Radbil B. A., Chuprova V. A., Zolin B. A., Klimansky V. I., Bazhenov Yu. P., Nasyrov I. Sh., Rakhimov R. Kh., Kutuzov P. I. Method for disproportionation of mixtures of fatty and resin acids. Patent RU 2144527, 2000 (In Russian).
15. Radbil B. A., Skvortsova G. E., Shalagina E. F., Deryagina E. N., Volkhonova O. A., Korchevin N. A. Method of disproportionation of rosin. Certificate of authorship SU 1742298, 1992 (In Russian).
16. Vershuk V. I., Gurich N. A. *Metody analiza syr'ya i produktov kanifol'nogo proizvodstva* [Methods for analyzing raw materials and products of rosin production]. Leningrad, Goslesbumizdat Publ., 1960. 190 p. (In Russian).
17. Prokopchuk N. R. Determination of activation energy for the destruction of polymers according to thermogravimetry data. *Plasticheskiye massy* [Plastics], 1983, no. 10, pp. 24–25 (In Russian).
18. Skakovskiy Ye. D., Tychinskaya L. Yu., Gaydukevich O. A., Kozlov N. G., Klyuyev A. Yu., Lamotkin S. A., Shpak S. I., Rykov S. V. Determination by NMR method of the composition of balms from Scots pine resin. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii* [Journal of Applied Spectroscopy], 2008, vol. 75, no. 3, pp. 411–415 (In Russian).
19. Skakovskiy Ye. D., Tychinskaya L. Yu., Gaydukevich O. A., Kozlov N. G., Klyuyev A. Yu., Lamotkin S. A., Shpak S. I., Rykov S. V. Analysis of the composition of common oleoresin using the NMR method. *Vestnik Mezhdunarodnogo obshchestva Akademii ekologicheskoy bezopasnosti i*

pririodopol'zovaniya (MOAEBP) [Bulletin of the International society Academii Eco-friendly Safety and Environmental Management (MOAEBP)], 2008, vol. 4 (11), pp. 40–43 (In Russian).

20. Klyuev A. Yu., Skakovsky E. D., Tychinskaya L. Yu., Gaidukevich O. A., Kozlov N. G., Lamotkin S. A., Rykov S. V. NMR analysis of the composition of rosin. *Sbornik nauchnykh statey* [Collection of scientific articles], 2009, vol. XVI, pp. 220–223 (In Russian).

21. Klyuyev A. Yu., Shlyashinskiy R. G., Prokopchuk N. R., Shostak L. M., Skakovskiy Ye. D., Tychinskaya L. Yu. Study of resistance to thermal-oxidative destruction of disproportionate rosin and its derivatives. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry], 2000, vol. 73, issue 6, pp. 1018–1024 (In Russian).

22. Nikolsky B. P., Grigorov O. N., Pozin M. E. *Spravochnik khimika* [Chemist's reference book]. Leningrad; Moscow, Khimaya Publ., 1966, vol. 2. 1168 p. (In Russian).

23. GOST 4648–71. Plastics. Static bending test method. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1971. 12 p. (In Russian).

24. GOST 11262–80. Plastics. Tensile test method. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1980. 11 p. (In Russian).

25. GOST 6793–740. Petroleum products. Dropping point method. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1974. 3 p. (In Russian).

26. Titenkova R. V., Kluev A. Yu., Prokopchuk N. R., Mulyarchik V. V., Danishevskiy V. N., Konstantinov V. G., Kozlov N. G., Latyshevich I. A. Model composition for precision casting and method of its obtaining. Patent BY 18054, 2013 (In Russian).

27. Titenkova R. V., Kluev A. Yu., Prokopchuk N. R., Mulyarchik V. V. Model composition for precision casting and method of its obtaining. Patent BY 22719, 2016 (In Russian).

28. Klyuev A. Yu., Prokopchuk N. R. Develop and implement an improved model composition for precision casting and the technology for its production: research report (conclusion). Minsk, 2010. 93 p. No. GR 20090062 (In Russian).

Информация об авторах

Ключев Андрей Юрьевич – доктор технических наук, профессор кафедры технологии деревообрабатывающих производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: andrey_kluev_bstu@mail.ru

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: nrprok@gmail.com

Данишевский Виктор Николаевич – кандидат химических наук, консультант. ОАО «Завод горного воска» (222823, Минская обл., Пуховичский р-н, г. п. Свислочь, ул. Партизанская, 2, Республика Беларусь). E-mail: vic.danishevsky@yandex.by

Скаковский Евгений Доминикович – кандидат химических наук, доцент. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13, Республика Беларусь). E-mail: sed@ifoch.bas-net.by

Information about the authors

Klyuev Andrey Yur'yevich – DSc (Engineering), Professor, the Department of Woodworking Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: andrey_kluev_bstu@mail.ru

Prokopchuk Nikolay Romanovich – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nrprok@gmail.com

Danishevskiy Viktor Nikolayevich – PhD (Chemistry), consultant. JSC “Mountain Wax Plant” (2, Partizanskaya str., 222823, Svisloch, Pukhovichi district, Minsk region, Republic of Belarus). E-mail: vic.danishevsky@yandex.by

Skakovskiy Eugene Dominikovich – PhD (Chemistry), Associate Professor. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Sarganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sed@ifoch.bas-net.by

Поступила 15.11.2023