

双液改性低成本铸造呋喃树脂的生产工艺

赵东方¹, 李红波¹, 魏厚忠²

(1. 北华航天工业学院材料工程学院, 河北廊坊 065000; 2. 清远市晨晖化工有限公司, 广东清远 511500)

摘要: 介绍了用多聚甲醛、多缩醇液、多羟基醛液制作改性低成本铸造呋喃树脂的环保工艺。该树脂在制作过程中无需脱水, 因此不污染环境, 节约环保费用, 提高制作效率。该树脂用多缩醇液和改性多羟基醛液即双液进行改性。多缩醇是生产多元醇产品的蒸馏残液, 通常作为废物处理, 因此它的使用成本低。多羟基醛价格也远低于糠醇, 改性后用来代替部分糠醇, 此两者的加入量为树脂含量的8%~10%, 这样树脂总成本大为降低。该工艺制作树脂可以废物利用, 无需环保设备, 并适合小微企业生产, 符合国家扶持小微企业的政策。

关键词: 环境保护; 双液改性; 低成本; 铸造呋喃树脂; 废物利用

由于环保政策的严格执行, 造成呋喃树脂的主要原材料之一糠醇的价格昂贵, 这是呋喃树脂成本高的主要因素。最大限度地降低树脂成本, 是树脂生产厂家和使用厂家的共同目标。以尿素、甲醛和糠醇为主要原料制作的呋喃树脂, 如果降低含氮量, 通常需增加糠醇含量。在相同的树脂含氮量下, 如果能降低糠醇含量, 则能降低树脂的成本^[1]。

本研究用生产多元醇的蒸馏残液可称为多缩醇和改性多羟基醛液来代替部分糠醇。多缩醇通常作为废液来处理, 因此不需要购买, 只产生收集和运输费用, 还可以实现废物利用。多羟基醛为农副产品, 价格只有糠醇的1/10左右, 通过适当改性可代替部分糠醇。此两者合用的价格只有糠醇的1/20左右。如果能代替5%~10%的糠醇用量, 成本降低就会非常明显。通过优化配比和工艺, 用多聚甲醛代替部分甲醛, 在树脂制作过程中不需要脱水, 这样不污染环境, 不损害操作人员健康, 还节约了环保费用, 减少了工时水电费用, 提高了制作效率^[2]。

环保装备的投资、运行和维护成本非常高, 还需要专门人员, 减少了此环节的成本, 对小微企业的生产经营是非常有利的, 符合扶持小微企业的国家政策。本研究主要以制作铸造热固呋喃树脂为例论述了此工艺方法的应用。通过适当改变工艺方法, 多聚甲醛、多缩醇和多羟基醛也可以用来制作铸造冷硬呋喃树脂, 同时取得了一定的效果。由于中氮热固呋喃树脂用量较大, 此法制作中氮热固呋喃树脂, 也可以制作不同含氮量的热固和冷硬铸造呋喃树脂。

1 制作原理与工艺

1.1 制作原理

由尿素、甲醛、糠醇合成的树脂主要组成为一羟甲基脲 ($\text{H}_2\text{NCONH}-\text{CH}_2\text{OH}$)、双羟甲基脲 ($\text{HOCH}_2-\text{HNCONH}-\text{CH}_2\text{OH}$)、糠醇单体、游离甲醛和脲醛糠醇聚合物等。它们的活性反应基为胺基或亚胺基 ($-\text{NH}_2$ 或 $-\text{NH}$)、羟甲基 ($-\text{H}_2\text{COH}$)、糠醇的羟基 ($-\text{OH}$) 和 α -H 以及醛基 ($-\text{CHO}$)。

多缩醇的双羟基 $\text{HO}-\text{(R/OR)}_x-\text{OH}$ 可以和上述的各活性反应基进行缩合反应^[3]。多缩醇还可以和游离甲醛反应, 这样呋喃树脂的游离甲醛降低。在同样条件下固化时, 游离甲醛低, 树脂的固化速度降低^[4]。

作者简介:

赵东方 (1965-), 男, 教授, 硕士, 主要研究方向为造型材料性能与制备工艺。E-mail: zhao_dongfang@163.com

中图分类号: TG221

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977 (2019) 09-1012-04

收稿日期:

2019-04-17 收到初稿,
2019-05-05 收到修订稿。

通过试验发现,多缩醇加入量在一定范围内时,呋喃树脂的冷强度基本不变。其原因主要为多缩醇为直链结构,可增加树脂的柔韧性。但是通过试验还发现,多缩醇的加入降低了树脂的热强度,不能满足标准或使用要求。为了提高树脂的固化速度和热强度,需要引入一些同上述反应基反应后能形成刚性的环状链或大分子基团的结构,该结构还需有醛基,增加树脂固化时的反应活性。这里选择了多羟基醛。它含有多羟基和醛基,可以和树脂中的游离甲醛和短链分子的羟甲基、胺基或亚胺基以及羟基等反应生成环状链或大分子基团,增加树脂的刚度,提高热强度,同时还含有醛基,可提高树脂固化速度。多羟基醛的羟基和醛基可以和上述的各活性反应基进行缩合反应,也可以和多缩醇的羟基进行缩合反应^[5]。

通过试验发现,多羟基醛的加入增加了呋喃树脂的吸湿性。在湿度大的条件下,特别是雨季,制成的试样在存放一周后,强度下降较明显,最多可下降30%~50%。这基本是多羟基醛中亲水性的羟基多,而在树脂固化过程中,仍有较多的未交联的羟基。因此,为了减少吸湿性及在树脂制作中容易加入,需将多羟基醛预先进行适当改性减少羟基数量并成为液体状态。这里采用的方法是,在无毒铵化合物催化剂(同时又是反应剂)下,先将多羟基醛进行部分预缩合反应,多羟基醛之间脱水缩合,在减少吸水羟基的数量的同时,得到较复杂的大分子或环状基团。该结构含有亚甲基胺($-\text{CH}_2\text{NCH}_2-$),可以和上述的反应基和树脂的游离甲醛反应,提高树脂的固化速度。预反应后的多羟基醛,仍有较多的羟基的醛基,同样可提高树脂固化速度。这些复杂大分子基团和环状结构的引入可增加树脂的热强度。试验结果也证明了此方法的有效性。

1.2 制作工艺

所用的多缩醇采用的是某石化公司的多元醇蒸馏残液,其结构大致可表示为 $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x\text{H}$,含有双羟基。其中, x 变化范围很大,为2~100左右,是不同分子量多缩醇的混合物,颜色为黑棕色液体,粘度范围在室温下为200~300 mPa·s。多羟基醛采用工业级产品,其结构式为 $\text{R}(\text{OH})_x\text{CHO}$,含有多羟基和醛基,为无毒白色固体粉末,密度 1.54 g/cm^3 ,纯度为99%。多聚甲醛($\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$)采用工业一级品,固体甲醛含量95%。还可以采用三聚甲醛($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$),容易确定配比,但是价格高。

1.2.1 多缩醇的预处理

将多缩醇加热一段时间,这样分子量很小的少量多缩醇和微量其他杂质凝聚,通过过滤滤出。通过检

验,组成这些凝聚物的主要元素是碳、氢和氧,可以加入锅炉烧掉,基本上只产生水和二氧化碳,不会产生环境污染。

1.2.2 改性多羟基醛液的预反应制备

多羟基醛水溶→加入铵化合物→加热搅拌→得料。加热反应温度为90~100℃,这里控制反应液的粘度作为反应结束。铵化合物、水和多羟基醛的质量比或摩尔比通过树脂的综合性能指标如含氮量、游离甲醛、粘度等来进行配比。这样制备的改性多羟基醛为粘度400~500 mPa·s的棕褐色液体。在制作树脂的过程中,该液体可通过真空装置加入至反应釜。

1.2.3 热固呋喃树脂的制作

一般脲醛呋喃树脂合成制作工艺为:尿素、甲醛(碱性反应)→加入全部或部分糠醇(酸性反应)→中和→脱水→加入糠醇或不加→加入添加剂→出料(用酚醛树脂改性的工艺略有不同)^[4,6]。

用多聚甲醛代替部分甲醛的树脂合成制作工艺为:尿素、甲醛、部分多聚甲醛(碱性反应)→加入全部或部分糠醇、部分多聚甲醛、多缩醇、改性多羟基醛(酸性反应)→中和→加入糠醇或不加糠醇→加入添加剂→出料。

制作的要点是根据上述三步制作工艺综合考虑加入原料的质量比或摩尔比,并按所需性能指标如含氮量、游离甲醛、粘度等用小试进行配比调整。

需要说明的是,每一批多缩醇的来源或指标略有不同,其分子量、成分和粘度会有一些变化,使用前要进行实验室小试,以确保每批树脂的性能指标稳定。通过试验,多缩醇的加入量(树脂百分含量)为3%~5%,多羟基醛的加入量为3%~5%,依照性能指标和使用要求而定。

2 树脂的性能指标和成本分析

2.1 树脂性能指标

考虑到树脂生产企业和用户的实验室具体条件,可协商在没有射芯机的情况下,该热固呋喃树脂的强度指标检验采用手工制样法。用标准砂制成“8”字试样(22.35 mm×22.35 mm),在恒温烘干箱内固化,固化温度为 $210\text{ }^\circ\text{C}\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$,固化时间5 min,然后测试热态抗拉强度和常温抗拉强度。选择多缩醇液和多羟基醛的加入量各为4%(树脂百分含量),得到的树脂性能指标如表1所示。

对有些用户来说,使用该树脂代替原呋喃-I型高氮高游离甲醛树脂(游离甲醛含量4.5%~5%),为了不过多增加成本,仍使用原1:3:3(氯化铵:尿素:水)固化剂,因为对甲苯磺酸或其他磺酸的价格远高于氯化铵和尿素,还有铸件增硫的弊端,且在环境温

度较高时,混制好的型芯砂发粘速度较快,存放(可用)时间明显变短。另外也为了保持原固化时间和速度,不降低生产效率,因此该树脂仍有稍高含量的游离甲醛,但比原树脂降低了20%~30%。而在实际生产过程中,由于固化剂中含有尿素,在树脂固化过程中,尿素和游离甲醛在酸性催化剂和高温的作用下反应速度很快,可明显降低游离甲醛的刺激气味。

如果树脂的游离甲醛降低到2%以下,仍保持原有的固化时间和速度,则需要使用其他固化剂。表2是用该工艺制作的较低游离甲醛树脂的性能指标,多缩醇液和多羟基醛的加入量和试验条件保持不变。

表2树脂使用的固化剂为1:1:2:3(氯化铵:金属强酸盐:尿素:水),其价格低于原1:3:3(氯化铵:尿素:水)固化剂,同时固化速度快。如果需要进一步降低游离甲醛,则需使用磺酸类固化剂或其他固化剂,需按照用户使用要求而定。

有用户在制作型芯后存放时间达到一周,因此需考虑高湿环境下型芯吸潮性的问题。在高湿环境下,如在模拟湿度85%~90%的实验室内,该树脂七天后的试样强度下降10%~20%,与不使用双液改性的树脂相近。如果对吸潮性要求更高,还可以通过加入添加剂进一步降低吸潮性。多羟基醛加入量超过5%以后,在高湿环境下,七天后强度会下降30%以上,不能满足使用要求,因此

多羟基醛的加入量以不超过5%为宜。

多缩醇液加入量超过5%时,热态抗拉强度损失较大,不能满足性能要求。同时加入量超过5%时,常温抗拉强度也降低,实际上其作用相当于长链增塑剂的作用,因此其加入量以不超过5%为好。

2.2 成本分析

通过简单的计算,可以得到树脂降低的材料成本。近几年糠醇的价格在12~22元/kg波动,工业级多羟基醛的价格为1.2元/kg左右,且波动不大。多缩醇价格为0,此两者平均价格为0.6元/kg。此两者加入量各占树脂重的4%,代替8%糠醇加入量,糠醇价格按12元/kg计算,每吨树脂材料成本降低为: $80 \times 12 - 80 \times 0.6 = 912$ 元。糠醇价格按每吨22元/kg计算,则成本降低为: $80 \times 22 - 80 \times 0.6 = 1712$ 元。即每吨树脂的材料费用可节省900~1700元。糠醇价格越高,成本降低越多。上述计算的材料都不包括运费。

如果15~20人的小微企业年生产1000~2000t铸造呋喃树脂,节约的材料费用最少为90~180万元左右。节省工时水电的费用可以和使用多聚甲醛升高的费用抵消。如果再考虑环保等费用,则树脂成本降低更为明显。使用多缩醇还可以降低生产多元醇企业处理该废液的费用。

表1 树脂的性能指标

Table 1 Performance index of medium nitrogen hot-set furan resin

含氮量/%	游离甲醛含量/%	pH值	粘度(20℃)/mPa·s	热态抗拉强度/MPa	常温抗拉强度/MPa
6.9~7.0	3.8~4.0	6.5~7.0	800~900	0.4~0.45	2.8~3.2

表2 较低游离甲醛树脂的性能指标

Table 2 Performance index of medium nitrogen hot-set furan resin with lower free formaldehyde

含氮量/%	游离甲醛含量/%	pH值	粘度(20℃)/mPa·s	热态抗拉强度/MPa	常温抗拉强度/MPa
6.9~7.0	1.6~1.8	6.5~7.0	500~600	0.4~0.45	3.2~3.6

3 结论

(1) 该工艺制作的铸造呋喃性能满足使用要求,还可实现废物利用。

(2) 通过成本估算,制作的树脂综合成本低,且糠醇价格越高时,成本降低越明显。在多缩醇和多羟基醛的加入量(树脂百分含量)各为4%时,按当前市

场原材料价格计算,每吨树脂材料费最少可降低900元左右。

(3) 此工艺在制作树脂过程中不需要脱水,不污染环境,无需环保设备,制作效率高,综合成本低,具有较好的经济和社会效益,尤适合小微企业生产,符合国家政策。

参考文献:

- [1] 韩文. 铸造用中氮低游离甲醛自硬呋喃树脂的研究 [J]. 铸造, 2012, 61 (12): 1452-1454.
- [2] 刘伟华, 胡宇洁, 王天舒, 等. 高氮自硬呋喃树脂环保生产工艺的研究 [J]. 铸造, 2016, 65 (12): 1214-1216.
- [3] 黄仁和, 王旭, 高红梅. 多元醇改性呋喃树脂合成工艺研究 [J]. 铸造, 2011, 60 (1): 66-68.
- [4] 赵东方, 郭会, 李艳霞. 环保型自硬呋喃树脂砂粘结剂的制作与应用 [J]. 热加工工艺, 2006, 35 (5): 16-19.
- [5] 刘诗阳. 铸造用复合改性低氮呋喃树脂及其机理的研究 [D]. 沈阳: 沈阳工业大学材料科学与工程学院, 2014.
- [6] 韩文. 造自硬呋喃树脂性能优化研究 [J]. 铸造, 2018, 67 (6): 512-515.

Manufacturing Process of Two-Liquid Modified Furan Resin with Low Cost

ZHAO Dong-fang¹, LI Hong-bo¹, WEI Hou-zhong²

(1. School of Material Engineering, North China Institute of Astronautic Engineering, Langfang 065000, Hebei, China; 2. Qingyuan Chemicals Company Limited, Qingyuan 511500, Guangdong, China)

Abstract:

The manufacturing process of the modified foundry furan resin with low cost and environment protection using paraformaldehyde, polycondensation alcohol liquid and polyhydroxy aldehyde liquid is introduced. In the process of making the resin, no dewatering was needed, so there was no environment pollution, thus the expenses for environment protection was saved, and the efficiency of manufacturing was also enhanced. The resin was modified by both polycondensation alcohol liquid and polyhydroxy aldehyde liquid, i.e. two liquid. The polycondensation alcohol is distillation residue of polyols, and treated as wastes, so its cost of use is extremely low. The price of polyhydroxy is much less than of furan methanol. With the polyhydroxy substituting part of furan methanol, the content of the two modifiers in resin was 8%-10%, so the total cost of the modified resin was lowered highly. Since this process for manufacturing the modified resin can make use of wastes, and no environment protection equipment is needed, it is suitable for the production of micro and small enterprises, which is consistent with national policy supporting micro and small enterprises.

Key words:

environment protection; two-liquid modifying; low cost; foundry furan resin; wastes utilization
