

铸造过滤网用无机-有机耐热复合涂层材料研究

黄仁和, 袁振飞

(山东科技大学 化学与生物工程学院, 山东青岛 266590)

摘要: 利用生产热塑性酚醛树脂产生的废水和六羟甲基三聚氰胺(HMM), 生产铸造过滤网用耐热涂层材料HMM改性酚醛树脂, 并与液体铝溶胶复合, 制备过滤网用无机-有机耐热涂层复合材料。借助残炭率的测定、热重分析和差示扫描量法手段, 分析了HMM改性酚醛树脂的组成对改性酚醛树脂的耐热性能影响, 同时还分析了无机-有机耐热复合涂层材料降低过滤网发烟量与阻止着火机理, 以及讨论了影响过滤网性能的因素; 从而得出HMM改性酚醛树脂最佳组成为HMM改性酚醛树脂的固体物中氮含量约在5%左右, 无机-有机复合涂层材料的最佳组成为HMM改性酚醛树脂与液体铝溶胶质量比为4:1, 铝溶胶有利于提高过滤网复合涂层材料耐热性能和降低过滤网发烟量、阻止着火有一定作用。

关键词: 铸造过滤网; 复合涂层材料; 耐热性能; HMM改性酚醛树脂; 铝溶胶; 过滤网性能

随着现代工业生产的飞速发展, 对铸件的质量提出了越来越高的要求^[1]。在铸造熔炼的过程中, 液态金属的表面会有氧化物形成, 而且还会有各种熔剂、非金属杂质等造成铸件的缺陷, 从而严重影响铸件的使用性能^[2]。使用玻璃纤维过滤网是较好解决这一问题方法之一。玻璃纤维过滤网是以玻璃纤维网布为基材, 在其表面涂覆耐热涂层, 具有较好的耐高温、耐腐蚀和耐金属冲刷等特点, 能有效地去除金属熔液中的熔渣和其他的非金属夹杂物, 降低铸件废品率, 而且成本较低。

目前过滤网涂层材料一般为热塑性酚醛树脂的甲醇溶液, 由于酚醛树脂生产工艺条件差异及过滤网制作工艺的不同, 玻璃纤维过滤网常会出现发气量大、发烟量大、易着火、耐热性能差和热强度低等问题, 同时热塑性酚醛树脂的生产还产生大量含酚、含醛废水^[3]。本文提出一种无机-有机复合耐热涂层材料用于过滤网的生产, 该无机-有机复合涂层材料中以HMM改性酚醛树脂作为过滤网涂层材料有机树脂的主要成分, HMM改性酚醛树脂组成对其耐热性能进行试验, 得到具有最佳耐热性能的HMM改性酚醛树脂组成, 然后对两种无机凝胶材料与该改性酚醛树脂复合, 得到无机-有机复合涂层材料; 分析残炭率、热失重率随温度变化, 以及对复合涂层材料稳定性的影响, 从而得出最佳的无机凝胶材料。

1 试验材料与方法

1.1 仪器及试剂

试验仪器: DHT磁力搅拌调温电热套、SHB-LiLA循环水式多用真空泵、恒温鼓风干燥箱、sx-5-12马弗炉、Mettler TG2热重分析仪和Mettler DSC1差示扫描量热仪等。

试剂: 甲醇、乌洛托品(HMTA)、六羟甲基三聚氰胺(HMM)、大孔拟薄水铝石、铝溶胶胶粉、30%酸性铝溶胶和65%热塑性酚醛树脂醇溶液及热塑性酚醛树脂生产过程中常压分水废水, 均为工业级。

作者简介:

黄仁和(1965-), 男, 教授, 博士, 研究方向为铸造材料与辅料。E-mail: Renhe_h@126.com

中图分类号: TQ430.6

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2024)

06-0794-05

收稿日期:

2023-08-14 收到初稿,

2023-09-20 收到修订稿。

1.2 HMM 改性酚醛树脂和无机-有机复合涂层材料制备

利用生产热塑性酚醛树脂产生的废水和六羟甲基三聚氰胺(HMM),生产HMM改性酚醛树脂作为过滤网涂层材料,具体过程:将HMM投入装有搅拌器、冷凝管三口烧瓶中,加入一定量的废水和甲醇,调节pH值为8.5~9.5,升温到75~85℃,再保温反应30 min左右,再加入一定量热塑性酚醛树脂溶液,继续保温反应90~120 min,最后加入一定量热塑性酚醛树脂溶液调节HMM改性热塑性酚醛树脂到某一组成,冷却放料^[4]。

将无机凝胶材料与HMM改性酚醛树脂按一定比例混合分散均匀,得到一定组成的无机-有机复合涂层材料。

1.3 残炭率的测定

(1) 固化物试样制备。使用HMTA固化剂时,加入占醇溶性热塑性酚醛树脂中酚醛树脂的10%的HMTA;而对HMM改性酚醛树脂和无机-有机涂层材料直接固化,固化条件:在150℃干燥箱中干燥2 h,冷却至室温称重。

(2) 残炭率。在坩埚中称定量的固化后试样,然后盖上盖,放入800℃高温炉中灼烧5 min,冷却至恒重,并称重。800℃树脂残炭率 ω 计算公式如下:

$$\omega(\%) = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100 \quad (1)$$

式中: ω 为改性酚醛树脂固化物的残炭率(%), m_0 为坩埚质量(g), m_1 为固化后树脂与坩埚总质量(g), m_2 为800℃烧灼后树脂与坩埚总质量(g)。

1.4 TG 和 DSC 分析

TG分析测试参数:高纯度氮气保护,流速为50 ml/min,测试温度范围为30~800℃,升温速率为20℃/min。

DSC测试参数:高纯度氮气保护,流速为50 ml/min,测试温度范围为80~300℃,升温速率为10℃/min。

2 结果分析与讨论

2.1 乌洛托品对 HMM 改性酚醛树脂稳定性影响及 HMM 改性酚醛树脂固化和耐热性能分析

2.1.1 HMTA对HMM改性酚醛树脂稳定性的影响

作为热塑性酚醛树脂一般采用乌洛托品(HMTA)为固化剂,试验研究了不同HMTA加入量对HMM改性酚醛树脂稳定性的影响,结果如表1。

从表1可以得知,随着HMTA加入量增加,HMM改性酚醛树脂稳定性降低,其中不加HMTA的HMM改性酚醛树脂稳定性好,说明HMTA影响HMM改性酚醛树脂的稳定性,其原因可能是HMM改性酚醛树脂中处于酸性环境,加入的HMTA在酸性环境中慢慢水解,

表1 HMTA对HMM改性酚醛树脂稳定性的影响
Table 1 Effect of HMTA on the stability of HMM modified phenolic resin

加入量/%	5天	10天	20天	1月	2月	3月
0	正常	正常	正常	正常	正常	正常
5	正常	正常	浑浊	凝胶		
7.5	正常	流动性变差	浑浊	凝胶		
10	流动性变差	浑浊	凝胶			
15	浑浊	凝胶				

产生甲醛和氨,氨和HMTA升高体系的pH,同时分解产生甲醛,慢慢与热塑性酚醛树脂交联反应。

2.1.2 HMM改性酚醛树脂固化与组成对其耐热性能影响

对不同组成的HMM改性酚醛树脂固化物热重分析,结果如图1和表2,其中不同组成的HMM改性酚醛树脂是用其固化物中氮含量变化表示。

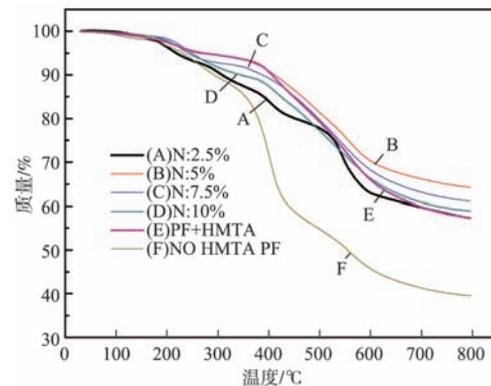


图1 不同HMM改性酚醛树脂组成的固化物的热重曲线
Fig. 1 Influence of composition of modified phenolic resin with HMM on its TG curve

表2 图1的热重分析图数据
Table 2 TGA data of Fig.1

含氮量/%	2.5	5	7.5	10	PF+HMTA
热分解温度/℃	183	383	348	370	390
800℃时残留率/%	57.30	64.24	61.10	58.90	57.32

从不同组成的HMM改性酚醛树脂固化物的热重曲线来看,HMM改性酚醛树脂固化物的含氮量为2.5%时,它的热重曲线形状与不加HMTA的热塑性酚醛树脂曲线在一定程度上是相似的,但在350℃以上时,前者热失重比例明显小于后者,说明固化物氮含量为2.5%组成的HMM改性酚醛树脂固化不完全,但固化物中含氮量为5%~10%时,HMM改性酚醛树脂的固化较完全,其耐热性能均好于10%HMTA固化热塑性酚醛树脂,其中HMM改性酚醛树脂最佳组成是固体物中氮含量为5%。

比较最佳组成的HMM改性热塑性酚醛树脂（固化物的氮5%）与10%HMTA固化的热塑性酚醛树脂的固化物的热重曲线可看出：在温度升到410℃以前，二者固化物失重曲线基本重合；从410℃升到550℃，HMM改性酚醛树脂热失重率小于HMTA固化酚醛树脂失重率约1%；温度从550℃到800℃时，HMM改性酚醛树脂热失重率明显小于HMTA固化酚醛树脂热失重率，在800℃时，二者失重率相差达到7%左右。因此，利用废水生产的适当组成的HMM改性热塑性酚醛树脂无需固化剂，并且可直接加热固化，其耐热性能比用传统HMTA固化剂的热塑性酚醛树脂更高。

2.2 影响过滤网性能因素分析

过滤网性能除了与过滤网玻璃纤维网布材质种类、型号有关外，还与过滤网使用涂层材料及制作工艺条件（固化温度和碳化温度与时间）有关。玻璃纤维过滤网常出现发气量大、发烟量大、着火、过滤性能差、过滤网的冲漏等问题。玻璃纤维过滤网检测指标主要有过滤网强度（经向、纬向和挠度）、发气量、发烟量、着火情况和烧白时间以及网布韧性等。

2.2.1 过滤网发气量和发烟量及着火情况

过滤网的发气量是指过滤网受热后，在规定时间内所产生的气体毫升数量。还可以用发气速度来表示，即以试样的发气量与时间的关系曲线。由于过滤网的发气量对铸件的质量产生影响不如造型（制芯）材料和辅料（涂料等）影响那么大，一般铸造企业对过滤网不作检测。

过滤网发烟量大小与着火情况是指将过滤网片放到高温炉中，观察过滤网高温表现的热现象，如：是否有黑烟、发烟时间长短与大小以及是否着火。过滤网的发烟量与着火是与涂层材料高温裂解产生气体CO、H₂、烷烃、芳烃、酚类^[5]、N₂、NH₃、H₂O等气体逸出表现的烟量大小有关，着火情况与可燃气体逸出速度与浓度有关。因此过滤网发气量大小并不能完全反映发烟量大小和着火情况。

HMM改性酚醛树脂涂层材料含有一定量氮，与传统的酚醛树脂涂层材料相比，高温裂解产生氮气，有一定阻燃性。为了进一步提高过滤网的性能，降低或抑制过滤网的发烟量和着火，考虑在涂层材料中添加阻燃剂，但对于无机或有机磷系、卤系等阻燃剂来说，分解产物毒性大、烟雾大，同时对过滤网的玻璃纤维产生一定腐蚀作用，而氢氧化铝、氢氧化镁等无机材料阻燃剂受热分解吸收大量热量，并产生水蒸汽，降低基体表面温度，同时水蒸汽降低了可燃物浓度，因此它们具有一定的阻燃和抑烟作用。本文选择阻燃机理相似的，但分散性或相溶性好，且对玻璃纤

维具有一定粘结力的大孔径的拟薄水铝石和铝溶胶（液态及粉体）无机材料进行试验。

2.2.2 过滤网烧白时间与网布韧性

过滤网高温烧白快慢反映了该涂层材料的耐热性能，也可通过残炭率或者热重分析的失重率来定量表示，但烧白后网布韧性反映涂层材料高温浇注强度，同时也反映涂层材料在高温浇注时是否对玻璃纤维产生腐蚀。根据文献[6]可知，涂层材料的残炭是酚醛树脂在热裂解条件下发生了分子间脱水、环化，进一步再发生分子内脱氢，使碳化程度进一步加大，也形成了聚并苯结构，但过滤网随着受热时温度升高和时间延长，耐热涂层碳化，形成无定形碳和少量石墨化碳，该碳再经氧化烧掉后过滤网变白，即称“过滤网烧白”，出现烧白时间长短在一定程度上也反映耐热涂层材料的耐热性能。如果涂层材料中含有磷、硼等元素，它们在高温下与玻璃纤维发生反应，影响玻璃纤维强度，即影响“网布韧性”。

2.3 无机凝胶材料对HMM改性酚醛树脂的残炭率和耐热性能及对过滤网性能的影响

2.3.1 铝溶胶胶粉和大孔径拟薄水铝石

HMM改性酚醛树脂与相同量的铝溶胶胶粉和大孔径拟薄水铝石（占树脂固体量的10%）制备无机-有机复合涂层材料，对其固化物进行热重测试，结果如图2和表3所示。

由表3和图2可知：在350~500℃温度区间，铝溶

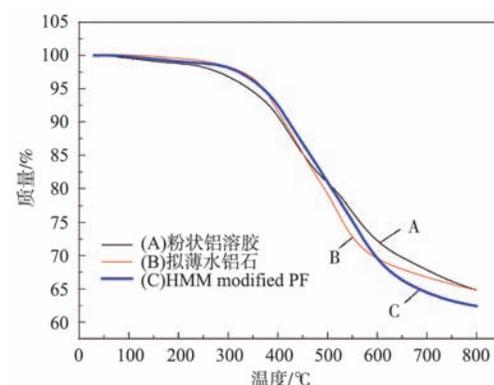


图2 铝溶胶和拟薄水铝石对HMM改性酚醛树脂热重曲线的影响
Fig. 2 Effect of the inorganic materials on TG curve of the composite coating materials

表3 图2的热重分析数据
Table 3 TGA data of Fig.2

无机凝胶材料	10%铝溶胶粉	10%拟薄水铝石	HMM改性酚醛树脂
热分解温度/℃	361	364	364
800℃时残留/%	64.81	64.84	62.44

注：此质量分数是指无机凝胶材料占树脂固体量的质量分数。

胶粉与HMM改性酚醛树脂的复合涂层材料固化物比单纯HMM改性酚醛树脂涂层材料固化物失重更快,说明铝溶胶与HMM改性酚醛树脂固化物在该温度区间均不稳定,发生热分解,但温度升到500℃后,热分解基本完成,失重速率减慢;而在350~400℃温度区间,拟薄水铝石-HMM改性酚醛树脂复合涂层材料固化物与单纯HMM改性酚醛树脂涂层材料的固化物的热失重相差不大,而在400~600℃温度区间则有较大失重,说明在该温度区间拟薄水铝石发生热分解;如果从过滤网涂层发烟量和着火情况分析来看,添加铝溶胶的复合涂层材料热分解温度与单纯HMM改性酚醛树脂热分解温度一致,铝溶胶快速分解时,吸收大量热量和产生水蒸汽,从而对过滤网着火和发烟有一定抑制和阻碍作用,而拟薄水铝石热分解温度范围特别宽,对过滤网阻燃效果不如铝溶胶,因此,无机-有机复合涂层材料中使用铝溶胶对有机涂层材料的阻燃和抑烟有利。

2.3.2 液体铝溶胶

从前面试验可看出,铝溶胶胶粉对提高残炭率、降低发气量和阻燃及抑烟有一定效果,同时它对玻璃纤维也有较强的粘结力^[7],但铝溶胶胶粉价格较高,生产厂家少,而液体铝溶胶价格低廉,生产厂家较多,液体铝溶胶也具有铝溶胶胶粉相同的性能,同时液体铝溶胶与HMM改性酚醛树脂溶液具有更好的相容性。因此,使用液体铝溶胶与HMM改性酚醛树脂复合制备无机-有机复合涂层材料具有更佳实际应用价值。

目前,国内外生产铝溶胶的方法主要有^[8]:盐酸法、有机铝化合物水解法、SB粉直接胶解法和无机铝源法,而生产出来的铝溶胶的组成、特性和应用也各有不同,其中试验选用原料易购的较高氯离子含量铝溶胶(铝含量11.5%,氯离子含量8.26%,干基含量23.59%)制备过滤网用无机-有机涂层材料。

改变液体铝溶胶与HMM改性酚醛树脂比例制备不同组成的无机-有机复合涂层材料,并与用铝溶胶胶粉与HMM改性酚醛树脂制备的复合涂层材料,对其固化物进行热重分析,结果如图3、图4和表4。其中图3中的A、B代表复合涂层材料组成分别为HMM改性酚醛树脂与液体铝溶胶固体质量比4:1、3:1,C为加入占HMM改性酚醛树脂固体量10%的铝溶胶胶粉的复合涂层材料,而D则是单纯HMM改性酚醛树脂涂层材料;图4中的A、B、C、D和E代表复合涂层材料组成分别为HMM改性酚醛树脂与液体铝溶胶二者固体质量比4:1、3:1、2:1、1:1和1:0。

热分解温度和800℃残留率来看,复合涂层材料组成HMM改性酚醛树脂与液体铝溶胶比例从4:1下降到1:1,热分解温度逐渐下降,并且高温失重率有所增加,这是由于铝溶胶是带正电的一水合氧化铝分散在

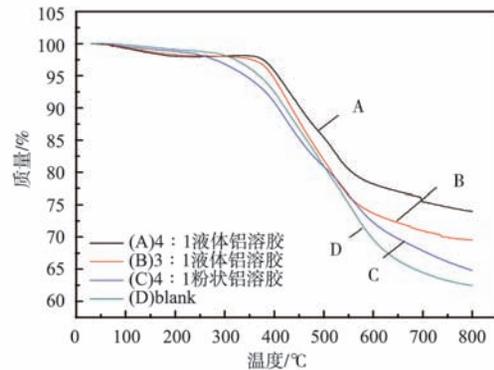


图3 不同无机凝胶材料对无机-有机复合涂层材料固化物的热重曲线

Fig. 3 Effect of the aluminum sol on TG curve of the composite coating materials

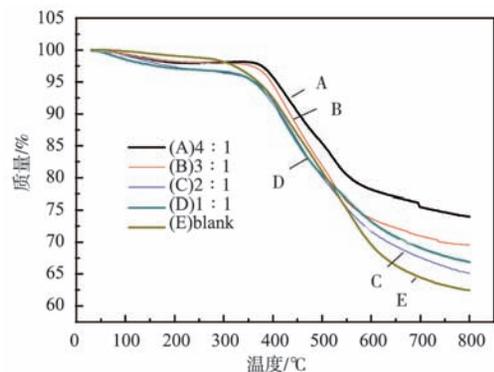


图4 液体铝溶胶添加量对无机-有机复合涂层材料热重图曲线的影响

Fig. 4 Influence of the aluminum sol amount on TG curve of the composite coating material

表4 图4热重分析图数据
Table 4 TGA data of Fig.4

树脂:铝溶胶	4:1	3:1	2:1	1:1	1:0
热分解温度/°C	376	370	366	352	364
800℃时残留/%	73.97	69.54	65.10	66.87	62.44

水中的胶体溶液,而一水合氧化铝在450℃的条件下将转化为 γ - Al_2O_3 ^[7],故在高温情况下,释放出水蒸汽而失重。

比较含氯离子的液体铝溶胶与无氯离子的铝溶胶胶粉制备复合涂层材料热重曲线图3可看出,添加液体铝溶胶复合涂层材料热失重比例小于添加铝溶胶胶粉的热失重比例,说明添加含氯离子的液体铝溶胶的复合涂层材料耐热性能好于无氯离子铝溶胶胶粉的复合涂层材料的耐热性能,这正是由于HMM作为热塑性酚醛树脂固化剂参与固化反应,但仍有部分HMM没有参加固化的游离活性基团- NOCH_3 ,在固化时含氯离子铝溶胶(盐酸法)放出HCl有利于游离活性基团- NOCH_3 之间缩合固化反应形成更大聚合物,从而提高过滤网

强度与耐热性能。

综合来看,无机-有机复合涂层材料中液体铝溶胶与HMM改性酚醛树脂固体含量最佳比例为4:1,800℃时残留率最高,同时也高出HMM改性酚醛树脂约10%,这说明铝溶胶-HMM改性酚醛树脂耐热复合涂层材料过滤网发气量降低,同时耐热性能提高,同时对降低过滤网发烟量、阻止着火均有一定作用。

3 结论

本文提出一种利用热塑性酚醛树脂生产产生的废

水、HMM和醇溶热塑性酚醛树脂及高氯离子液体铝溶胶制备的玻璃纤维过滤网用无机-有机复合涂层材料,其中最佳HMM改性酚醛树脂组成是固体物中氮含量约在5%左右,无机-有机复合涂层材料最佳组成为HMM改性酚醛树脂与高氯离子铝溶胶固体质量比约为4:1。铝溶胶中高氯离子含量有利于HMM改性酚醛树脂的固化,提高涂层材料耐热性能,同时铝溶胶高温分解温度基本与HMM改性酚醛树脂固化物高温分解温度相一致,铝溶胶分解产生吸热与产生的水蒸汽对减少过滤网发烟量与阻止着火均有一定作用。

参考文献:

- [1] 张伟民,任国平,秦升益.热塑性酚醛树脂覆膜砂的研究进展[J].高分子通报,2004(3):99-105.
- [2] 王旭,黄仁和,石晓娟.铸造用CO₂固化碱性酚醛树脂组成及冷芯工艺研究[J].中国铸造装备与技术,2006(2):21-24.
- [3] 张苏静,黄仁和.热塑性酚醛树脂合成中废水游离酚含量的测定方法[J].铸造,2013,62(1):41-44.
- [4] TANG Yaoji, HUANG Renhe, YUAN Zhenfei. Study on the coating material of hexamethylol melamine modified phenolic resin for casting filter[J]. Journal of Applied polymer Science, 2022, 139(44):1-7.
- [5] 戴燕,谭卫红,胡立红,等. TG-DSC-MS联用研究不同气氛下腰果壳油改性热塑性酚醛树脂的热裂解特性[J].分析测试学报,2014,33(4):387-394.
- [6] 王荣顺,谢德民,张喜艳,等.酚醛树脂热裂解产物的结构研究[J].高等学校化学学报,1990,11(10):1161-1163.
- [7] 甘丹丹.不同晶型氧化铝载体制备及其催化剂对汽油加氢脱硫性能研究[D].北京:中国石油大学,2016.
- [8] 任岳荣.铝溶胶的结构、特性及其应用[J].无机盐工业,1989(1):30-33.

Study on Inorganic-Organic Composite Coating Materials for Casting Filter

HUANG Ren-he, YUAN Zhen-fei

(College of Chemical and Biological Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, Shandong, China)

Abstract:

In this paper, the waste water generated from the production of thermoplastic phenolic resin and the HMM were used to produce the modified phenolic resin by HMM, which is used as a heat-resistant coating material for casting filters, and compound with inorganic gel material such as aluminum sol was also used to prepare inorganic-organic heat-resistant coating composites. By means of determination of residual carbon rate, thermogravimetric analysis and differential scanning method, the influence of the composition of modified phenolic resin by HMM on the heat resistance of modified phenolic resin and the curing process of modified phenolic resin were analyzed, and the factors affecting the performance index of the filter screen were discussed. It was concluded that the optimal composition of HMM modified phenolic resin was that the nitrogen content in solid matter was about 5%, and the optimal composition of the composite coating material was that the mass ratio of HMM modified phenolic resin to liquid aluminum sol was 4:1, and the aluminum sol was beneficial to improve the heat resistance of the composite coating material, reduced the smoke content of the filter and prevent the fire.

Key words:

casting filter; coating material; heat resistance; modified phenolic resin by HMM; alumina sol; filter performance