

新型高氮母液制备呋喃树脂的开发研究

熊高虎, 张 丽, 张 林, 李文可, 周百能, 苟鹏飞, 肖 毅, 王 伟

(四川东树新材料有限公司, 四川德阳 618000)

摘要: 研究了母液稀释快速高效制备呋喃树脂的方法, 探索了母液含氮量与粘度的关系, 确定了母液的适宜含氮量, 并对母液的密度、粘度、存放稳定性等进行了研究。结果表明, 母液含氮量为10%时粘度能满足当前生产条件, 弱碱性条件下母液可以常温存储60天。还研究了母液制备的产品性能, 结果表明, 采用高氮母液制备的产品理化指标及工艺性能与传统方法相当, 且稀释方法制备的产品不同批次间的稳定性远远优于传统方法制备的产品。母液稀释法制备树脂生产耗时降低60%, 生产损耗降低80%, 且整个生产过程无废水产生, 更加绿色、环保、高效, 经济效益显著。

关键词: 呋喃树脂; 脲醛母液; 稀释工艺; 环保; 不脱水

呋喃树脂是铸造过程中不可缺少的重要粘结剂, 年需求量约为20万吨左右。现阶段呋喃树脂的一般制备方法是, 首先将液体甲醛、尿素或苯酚, 按比例加入反应釜, 然后在碱性条件下反应, 再加入糠醇进行树脂化反应, 反应结束后脱水, 调节pH进行酸反应, 最后加入余下糠醇、除醛剂等助剂^[1-4]。这种制备方法存在着过程复杂, 工艺步骤繁多, 耗时较长(生产上通常需要8~10 h), 不同生产批次反应程度控制不均衡, 稳定性差, 生产需要脱水, 污水处理困难, 环境污染严重等诸多缺陷。另外, 在当前生产过程中设备、人员利用率较低, 能源消耗浪费多, 批量化生产慢, 生产效率总体低下, 无法满足市场需求^[5-7]。一些研究者们也对改善这一缺点做了相关研究报道^[8-9], 但是并未从根本上解决呋喃树脂的生产现状。

鉴于此现状, 亟需对现有呋喃树脂体系生产制造体系进行优化升级, 本文提出一种基于脲醛母液法制备系列呋喃树脂, 每次只需要合成出一定数量的树脂母液, 然后按照要求加入糠醇及相关助剂, 在常温下混合均匀即为树脂成品。这种新型呋喃树脂生产方式, 显著降低了生产能耗和二次污染, 可有效提升产品稳定性, 同时还最大程度上降低了操作工人的劳动强度, 减少设备投入, 大幅度提高设备使用率。因此本项研究成果在树脂生产应用中具有明显的创新性, 具有很好的经济效益、社会效益、实用价值和应用前景。

1 试验部分

1.1 试验原料及仪器

试验原料: 硅烷602, 含量 $\geq 98\%$; 多聚甲醛, 工业级, 质量分数为91%; 尿素: 工业级, 含量 $\geq 99\%$, 含氮量 $\geq 46.7\%$; 糠醇, 工业级, 含量 $\geq 98\%$, 水分 $\leq 0.2\%$; 标准砂(ZBS90-21Q-30), 符合GB/T 2684—2009铸造用砂及混合料试验方法的技术要求。

试验仪器设备: 流变仪, 安东帕MCR302; DV-C型旋转粘度计, Brookfield; SHY型碗式混砂机; XQ-II型智能型砂强度机; GII智能型砂发气仪; 凯氏定氮仪K06A。

1.2 合成方法

树脂合成与制备: 三口烧瓶内投入多聚甲醛、糠醇, 然后再加入尿素, 碱性条件下进行反应, 降温进行酸性反应, 最后加入糠醇稀释得到呋喃树脂母液。根据

作者简介:

熊高虎(1986-), 男, 硕士, 工程师, 研究方向为新材料的开发及应用等。
电话: 0838-2686585, E-mail: xiongaohu@dongfang.com

中图分类号: TG221

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2020)12-1340-04

收稿日期:

2020-04-14 收到初稿,

2020-06-03 收到修订稿。

含氮量要求,按比例加入呋喃树脂母液、糠醇、稀释剂、偶联剂、除醛剂等,常温下搅拌混合均匀即可得到不同系列的呋喃树脂成品。所有树脂样品的理化指标、工艺性能等均按JB/T-7526—2008《铸造用自硬呋喃树脂》执行。

2 试验结果与讨论

2.1 高氮母液的制备

按照合成方法分别合成出含氮量10%、11%、12%、13%、14%的呋喃树脂母液,其具体理化指标见表1。

从以上数据分析可知,母液的粘度、密度、水分以及游离甲醛等指标均随着含氮量的增加在不断增加,其中树脂的粘度随着含氮量增加呈现指数级变化,含氮量达到14%时,粘度达到了9498.8 mPa·s。

2.2 母液含氮量的确定

根据前文的试验结果,对开发的5种母液,采用流变仪测试其在不同温度环境下的粘度,研究粘度与母液含氮量的关系。母液的含氮量越高,则稀释效果越高,对应的每吨树脂母液能制备到的呋喃树脂越多。考虑到生产工作的实际情况,在低温时树脂粘度过大,则会造成抽料、放料等困难。因此在母液稀释高效的同时,更需要结合实际生产的环境和条件对母液稀释具体实施方案进行确定。

图1为流变仪测定的不同母液在不同温度下的粘度变化。由结果可知,5种母液的粘度随温度的降低而增加。10%N从40℃到0℃粘度从164 mPa·s增加到2 086 mPa·s,11%N的母液在0℃时粘度增加到4 448 mPa·s,而14%N从40℃到0℃粘度从5 177 mPa·s突增到8 9849 mPa·s,几乎呈现固体状态。母液含氮量越高,低温时母液粘度越高。综合考虑当前的生产条件以及稀释效率,认为10%N母液粘度在冬季-5℃和常温状态下,粘度适中,适于操作,生产上不存在加料、放料困难等情况,因此将母液的含氮量定为10%。

2.3 母液存储的稳定性试验

虽然母液稀释具备较高的生产效率,但是由于母液总体粘度较高,是常规呋喃树脂粘度的几百倍,因此母液存放的稳定性需进一步的研究。对前文确定的含氮量为10%的母液存放的稳定性进行了试验,其结果见图2。

由图2可知,母液在-25℃、25℃、45℃下存储60天时,温度越高,粘度变化越大。母液在45℃条件下存放粘度呈现急剧增加,到第20天后趋于稳定,但仍然缓慢增长。而母液在室温25℃和-25℃存储粘度变化较小,先出现较小增加后,后续基本稳定。这说

明制备的高含氮量母液适于常温和低温存储,存储时间至少在60天以内。高温条件下母液粘度变化较大,存放存在一定风险,应当避免。

由图3试验结果可知,将合成的母液在25℃、不同pH值条件下进行存储,pH值为酸性时,母液粘度变化较大,基本随时间存放呈现增长趋势,pH为碱性或中性时母液的粘度基本维持稳定,这说明母液适于中性或弱碱性条件存储。

2.4 产品理化指标对比

采用室温放置30天的10%含氮量的母液稀释成呋喃树脂成品,并与现有传统方法制备的成品理化指标

表1 几种呋喃树脂母液的理化指标
Table 1 Physical and chemical indexes of several furan resin mother liquors

含氮量/%	密度/(g·cm ⁻³)	粘度/mPa·s	水分/%	游离甲醛/%	pH
10.0	1.223	875.6	10.02	0.81	4.86
11.0	1.238	1350.4	11.58	0.95	5.02
12.0	1.249	2670.3	13.13	1.08	4.79
13.0	1.265	5965.6	14.52	1.29	4.92
14.0	1.295	9498.8	16.07	1.64	4.83

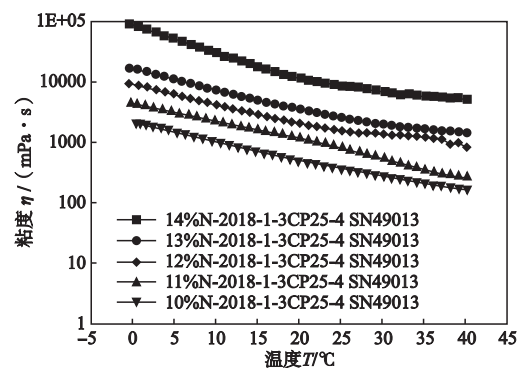


图1 几种母液的粘度随温度的变化值

Fig. 1 Change of viscosity of several mother liquors with temperature

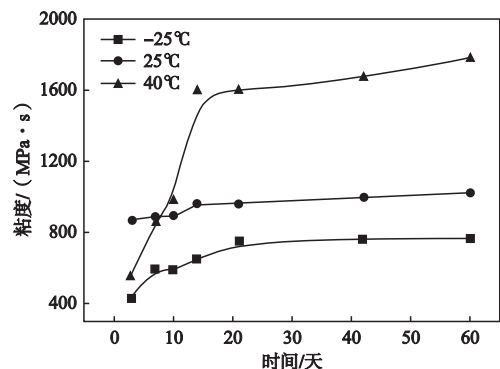


图2 不同存储温度条件下母液的粘度变化

Fig. 2 Viscosity change of mother liquor under different storage temperature conditions

进行对比。选取了低氮、中氮和高氮三种具有代表性树脂进行稀释，结果见表2。

表2中对比表明，采用稀释工艺的产品理化指标与传统方法合成的产品基本相当。在粘度方面，稀释工艺制备的树脂低于传统方法制备的产品，游离甲醛含量也显著低于传统方法制备的产品，母液稀释工艺制备的产品在粘度和游离甲醛控制上更具备优势。

2.5 产品稳定性比较

选取了母液稀释制备的树脂和传统方法制备的树脂，对不同批次树脂的粘度进行了连续7个批次的追踪测试。考察不同生产批次两种树脂的粘度变化。以FNSZ-3M和FNSZ-3为例进行研究对比，具体结果见图4。

以上测试结果表明，母液稀释制备的树脂具备更好的稳定性，其粘度基本维持在14.0 mPa·s左右，在很小范围内波动；而传统方法制备的树脂，不同批次粘度波动较大。这主要是传统方法每批次对树脂聚合反应程度难以有效控制，且脱水过程存在多脱或少脱现象，严重影响了每批次树脂的稳定性。

2.6 产品工艺性能比较

为进一步考察和验证母液稀释产品性能，对稀释工艺的产品强度等工艺性能也进行了研究，采用标准砂进行制样，与传统方法制备的产品做同条件对比试验。试验条件：温度24℃，湿度74%。

表3是稀释产品与现有成熟产品的工艺性能同条件比较。从对比结果分析可知，稀释工艺制备的产品，在脱模时间上普遍短于现有产品，这可能是制备稀释产品的母液分子量较高，得到稀释产品起模时间更短。另外，产品的强度均略高于现有产品，这可能是稀释工艺制备的产品粘度较低，混砂更均匀，树脂与砂子的结合更紧密，所以具备更高的粘接强度。

2.7 经济效益分析

通过表4对比可知，采用本研究方法，生产耗时仅

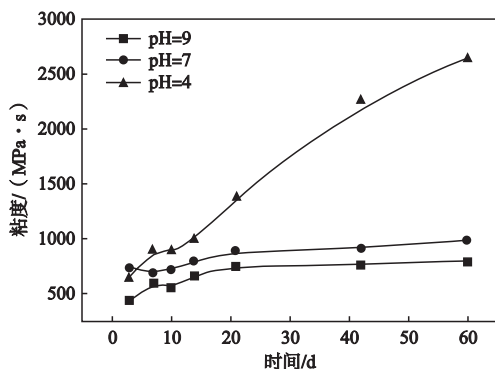


图3 不同pH条件下母液的粘度变化

Fig. 3 Viscosity change of mother liquor under different pH conditions

表2 几种树脂产品理化指标对比
Table 2 Comparison of physical and chemical indicators of several resin products prepared by traditional method and this method in the present study

名称	含氮量 /%	密度 /(g·cm ⁻³)	粘度/ mPa·s	水分 /%	残醛 /%	pH
FNSZ-5M	5.56	1.158	25.71	11.87	0.08	8.52
FNSZ-5	5.45	1.162	35.24	12.51	0.35	8.50
FNSZ-3M	3.58	1.157	14.31	4.32	0.03	8.43
FNSZ-3	3.51	1.160	18.48	4.16	0.29	8.50
FNSZ-2M	1.99	1.142	9.84	2.49	0.01	8.55
FNSZ-2	2.01	1.148	11.78	3.95	0.22	8.58

注：后缀带M为母液稀释产品，不带M为传统方法生产产品。

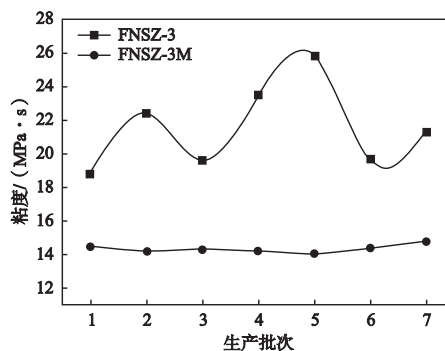


图4 不同生产批次两种树脂的粘度变化

Fig. 4 Viscosity changes of two resin products under different production batches

表3 母液稀释产品标准砂工艺性能比较
Table 3 Comparison of standard sand process performance of mother liquor diluted products

名称	固化剂加入量 /%	可使用时间 /min	脱模时间 /min	24 h拉伸强度 /MPa
FNSZ-5M	50	7	35	1.76
FNSZ-5	50	8	39	1.89
FNSZ-3M	50	9	28	2.26
FNSZ-3	50	8	30	2.03
FNSZ-2M	50	6	20	1.56
FNSZ-2	50	6	26	1.53

表4 本方法与传统方法经济效益对比
(以每生产1t树脂计)
Table 4 Comparison of economic benefits between this method in the present study and traditional method (calculated per 1 t of resin produced)

项目	传统方法	本项目方法
耗时/h	10	4
产生污水/kg	200	0
损耗/kg	20	4

为传统方法的40%，按生产每吨树脂节约60元能耗及工时费计算，年产树脂10 000 t，预计可节省人工费及能源费约为60万元；传统方法生产每吨树脂需脱水约200 kg，按年销售树脂10 000 t计算，每年可减少废水排放约2 000 t，每吨污水处理费用按1 000元计算，节约污水处理费用约为200万元；传统方法生产树脂由于脱水每吨会损耗约20 kg产品，采用本方法后，每吨损耗仅为4 kg，按年生产10 000 t树脂，可减少损耗的树脂为160 t，按每吨树脂1.5万元计算，则可节约240万元。综上可知，本研究方案具备良好的经济效益，每年可实现节约的成本约为500万元。

参考文献：

- [1] 马文. 低成本不脱水呋喃树脂生产工艺的研究与应用 [J]. 铸造工程, 2016, 40 (2): 17-19.
- [2] 邱文革, 李传强, 白广梅, 等. 高水分呋喃树脂的合成 [J]. 北京工业大学学报, 2009, 35 (6): 800-804.
- [3] 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.
- [4] 熊高虎. 腰果酚改性呋喃树脂的性能研究 [J]. 铸造, 2019, 68 (9): 1005-1008.
- [5] 宁夏共享化工有限公司. 一种快速整体硬化呋喃树脂的生产方法: CN201510470676.1 [P]. 2015-12-23.
- [6] 玉林市兰科铸造材料有限公司. 铸铁用呋喃树脂及其合成方法: CN201410434225.8 [P]. 2015-01-07.
- [7] 扬州海龙化工助剂有限公司. 低游离醛高强度铸造用呋喃树脂的生产方法: CN201210296172.9 [P]. 2012-12-12.
- [8] 林生军, 谢美芳, 罗志波, 等. 新型高活性无氮呋喃树脂母液的开发 [J]. 铸造, 2015, 64 (8): 717-722.
- [9] 李宽义. 一种两步法合成脲醛改型呋喃树脂的方法: CN200510018587.X [P]. 2006-11-01.

3 结论

(1) 在兼顾生产需求和稀释效率的同时，母液的含氮量10%为最佳。

(2) 在弱碱性条件下，母液可以常温存储60天。

(3) 母液稀释方法制备的树脂理化指标及工艺性能与传统方法相当，且稀释方法制备的产品不同批次间的稳定性等远远优于传统方法制备的产品。

(4) 与传统方法相比，本研究方案具有良好的经济效益，生产耗时降低60%，生产损耗降低80%，且整个生产过程无废水产生，更加绿色、环保、高效。

Research and Development on Preparation Method of Furan Resin with High Nitrogen Mother Liquor

XIONG Gao-hu, ZHANG Li, ZHANG Lin, LI Wen-ke, ZHOU Bai-neng, GOU Peng-fei, XIAO Yi, WANG Wei

(Sichuan Dongshu New Material Co., Ltd., Deyang 618000, Sichuan, China)

Abstract:

The method of preparing furan resin quickly and efficiently using mother liquor dilution was studied. The study explored the relationship between the nitrogen content and viscosity of the mother liquor, determined the appropriate nitrogen content of the mother liquor, and tested the density, viscosity, storage stability of the mother liquor. The results show that the viscosity of the mother liquor can meet the current production conditions when the nitrogen content was 10%. Under weak alkaline conditions, the mother liquor can be stored at room temperature for 60 days. In addition, the performance of the product prepared by the mother liquor was also studied. The results show that the physical and chemical indicators and process performance of the product prepared with the high nitrogen mother liquor were comparable to those prepared by the traditional method, and the stability of the product prepared by the dilution method between different batches was far better than products prepared by traditional methods. The time consuming for the production of resin using the mother liquor dilution method is reduced by 60%, the production loss is reduced by 80%, and there is no waste water in the whole production process. Therefore, this method of preparing furan resin is green, environmental friendly and efficient, and the economic benefits is significant.

Key words:

furan resin; urea-formaldehyde resin mother liquor; dilution process; environmental protection; no dehydration