

УДК 678.653.1

Е. П. Шишаков, вед. науч. сотрудник (БГТУ); М. О. Шевчук, ассистент (БГТУ)

ПОЛУЧЕНИЕ КАРБАМИДОФУРАНОВЫХ СМОЛ ДЛЯ ЛИТЕЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Разработан технологический процесс получения карбамидофурановых смол для литейного производства и деревообработки, включающий комбинированный метод получения смол, сначала в слабокислой, а затем в щелочной среде. Решающее значение на состав смол оказывает величина рН на первой стадии синтеза и мольное соотношение компонентов. Смола лучшего качества получается при мольном соотношении карбамид : формальдегид : фурфуроловый спирт, равном 1 : (1,5–2,0) : (1–2). Величина рН на первой ступени должна составлять 4,5–5,0. Время реакции и температура процесса взаимосвязаны и подбираются экспериментально.

The technological process of obtaining karbamidofuranovyh resins for foundry and wood, including a combined method of obtaining the resin, initially in a weakly acidic, and then in an alkaline environment. Crucial to the composition of the resin has a pH value in the first stage of synthesis and the molar ratio of components. Resin better quality is obtained when a molar ratio urea: formaldehyde: Furfuryl alcohol is 1: (1,5–2,0): (1–2). The pH value in the first stage should be 4,5–5,0. Reaction time and temperature of the process are interrelated and are selected experimentally.

Введение. Республика Беларусь имеет развитое машиностроение. В республике действуют 86 предприятий, имеющих литейное производство. Среди них такие крупные, как МАЗ, БелАЗ, МТЗ, Минский завод отопительного оборудования, Гомельский завод «Центролит» и др. Укрупненный расчет показывает, что в 2009 г. в литейном производстве было израсходовано более 1,5 тыс. т литейных смол. При средней цене 2500 дол. затраты на закупку смол составили около 4 млн. дол.

В Республике Беларусь литейные смолы не производятся и вся потребность в них удовлетворяется за счет экспорта. Основными поставщиками смол являются фирмы «Furtenbach» (Австрия), «Huttene-Albertus» (ФРГ), «Cavenaghi» (Италия) и некоторые др. Среди используемых смол значительную долю составляют карбамидофурановые и фенолфурановые смолы.

В открытой литературе крайне мало данных по технологии получения литейных смол, в том числе и карбамидофурановых. В 70–80 гг. были изданы несколько обзорных сборников по фурфуроловому спирту и фурановым соединениям [1–4]. Однако даже в этих сборниках полезной информации крайне мало.

Цель работы – разработка технологического процесса получения карбамидофурановых смол для литейного производства и деревообработки.

Основная часть. Композиционные карбамидофурановые смолы можно получать несколькими способами: путем модификации промышленных образцов смол или путем синтеза из исходных компонентов. Первый способ наиболее простой, и он был использован на первом этапе исследований. В промышленных условиях производится ряд карбамидоформальдегидных смол, главным образом, для деревообрабатывающей промышленности: изго-

товление фанеры, древесностружечных плит, массивной мебели. Основным требованием к смолам, используемым при изготовлении названной продукции, является высокая реакционная способность и низкое содержание формальдегида. Для выполнения этих требований предприятия-производители стремятся максимально снизить мольное соотношение формальдегид : карбамид. Если ранее это соотношение составляло (1,7–2,0) : 1, то в последние годы оно снизилось до (1,1–1,3) : 1. Тем самым было достигнуто снижение свободного формальдегида от 0,5–1,0% до 0,05–0,15%. Использование таких смол позволило получить фанеру и плиты класса E1 (эмиссия формальдегида не более 10 мг из 100 г плиты или фанеры). Одновременно отмечается, что прочностные характеристики и водостойкость фанеры заметно снизились. Увеличение доли карбамида в сырьевой составляющей рецептуры смолы привело к значительному росту содержания азота в составе смолы. Для деревообрабатывающей промышленности этот показатель не имеет существенного значения и он не нормируется. В тоже время для литейного производства содержание азота имеет первостепенное значение. Увеличение содержания азота выше некоторого допустимого значения приводит к появлению такого серьезного дефекта отливок, как «ситовидная пористость».

Из опыта работы промышленных предприятий эмперическим путем было установлено, что для смол, используемых для изготовления алюминиевых отливок, допустимое содержание азота должно составлять не более 12–14%, чугуновых – 8–12%, стальных – 2–4%. Содержание азота в смолах, используемых в деревообрабатывающей промышленности, составляет 25–35%. Таким образом, очевидно, что непосредственное использование карбамидных смол

в литейном производстве приведет к браку отливок. Практический опыт Минского моторного завода и Завода отопительного оборудования подтверждает изложенные выше соображения. Снизить валовое содержание азота в смоле можно путем ее разбавления другими компонентами, не содержащими азота. Одним из таких компонентов может служить фурфуролиловый спирт. Несомненными достоинствами фурфуролилового спирта являются его растворимость как в воде, так и во многих органических растворителях, высокая реакционная способность, термостойкость в отвержденном состоянии, умеренная летучесть.

Для того чтобы снизить содержание азота в композиционной смоле от 25 до 8–12% содержания фурфуролилового спирта должно составлять 50–70%. В качестве основы были взяты следующие промышленные образцы карбамидных смол: смола КФ-МТ-15, смола КФ-МТ-10 производства ОАО «Лесохимик» г. Борисов, смола КФ-Ж производства ОАО «Лидская лакокраска» г. Лида, смола КФ-Б производства ОАО «Криолит» г. Нижний Новгород, смола М-3 производства ПО «Карболит» г. Орехово-Зуево.

Методика проведения эксперимента состояла в следующем: в круглодонную колбу объемом 500 см³ заливали 100 г карбамидной смолы и добавляли 100 или 200 г фурфуролилового спирта. Смесь перемешивали в 24 течение 5–10 мин до полной гомогенизации. Полученную композиционную смолу сливали в приемную емкость. У полученной смолы измеряли вязкость вискозиметрическим способом и содержание свободного фурфуролилового спирта хроматографическим способом. Измерения повторяли с интервалом 1–3 дня. На рис. 1 показано изменение вязкости композиционной смолы при хранении. При разбавлении смолы фурфуролиловым спиртом ее вязкость значительно снижается и составляет 9–14 с.

При хранении композиционных смол их вязкость начинает увеличиваться вследствие дальнейшего протекания реакций поликонденсации. Однако скорость этого процесса значительно отличается при использовании разных видов базовых смол. У смол КФ-МТ-10 и КФ-МТ-15 условная вязкость в течение первых 10 сут возрастает от 12–14 с до 16–17 с. Через 15 сут вязкость составляет 45 и 31 с соответственно. В дальнейшем вязкость композиционных смол, полученных на основе карбамидных смол КФ-МТ-10 и КФ-МТ-15, начинает быстро увеличиваться и через 30 сут составляет 220 и 195 с соответственно. Значительно большей стабильностью обладают композиционные смолы, полученные на основе карбамидных смол КФ-Б и КФ-Ж. Нарастание вязкости у этих видов смол начинается через 15–20 сут, а через 30 сут составляет 94 и 76 с. Наибольшую стабильность при хранении имеет композиционная смола, полученная на основе карбамидной смолы М-3, производства ПО «Карболит». В течение первых 20 сут вязкость этой смолы практически не увеличивается и составляет 12–17 с. Через 30 сут хранения вязкость увеличивается до 39 с. Из опыта работы литейных цехов известно, что точность дозирования связующего и получение однородной песчано-смоляной смеси можно получить при использовании смолы, имеющей условную вязкость не более 100 с.

Таким образом, можно заключить, что гарантийный срок хранения композиционных смол составляет 20 сут при использовании базовых смол КФ-МТ-10 и КФ-МТ-15, 30 сут для смолы КФ-Б и 45–60 сут для смол КФ-Ж и М-3. В процессе хранения композиционных смол происходят дальнейшие реакции поликонденсации. В ходе этих реакций протекает химическое взаимодействие между метилольными производными мочевины, приводящее к увеличению молекулярной массы олигомеров.

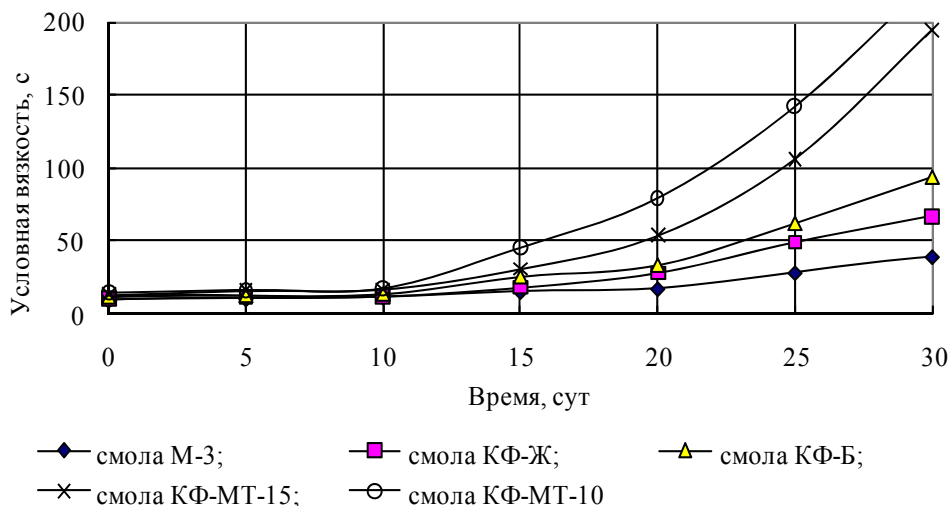


Рис. 1. Изменение вязкости композиционных смол при соотношении смола : фурфуролиловый спирт, равном 1 : 1

В эту реакцию могут вовлекаться реакционноспособные молекулы, присутствующие в смоле, в том числе и фурфуриловый спирт. Изменение содержания свободного фурфурилового спирта в композиционных смолах, полученных смешением карбамидных смол и фурфурилового спирта в соотношении 1 : 1, показано на рис. 2. В течение первых 5 сут происходит активное снижение содержания свободного фурфурилового спирта. Для смолы КФ-Б содержание свободного фурфурилового спирта снижается на 16,2%, для смолы КФ-МТ-15 – на 33,8%, для смолы КФ-МТ-10 – на 51,5%, для смолы М-3 – на 58,8%, а для смолы КФ-Ж – на 72,2%. В последующем скорость процесса несколько снижается, однако, и в дальнейшем не прекращается. Через 15 сут содержание свободного фурфурилового спирта составляет 54,2% от первоначального содержания для смолы КФ-Б; 26,2% для смолы М-3; 17–18% для смол КФ-МТ-15 и КФ-Ж. В смоле КФ-МТ-10 к этому времени свободный фурфуриловый спирт отсутствует. Через 30 сут хранения свободного фурфурилового спирта остается только в смолах КФ-Ж, М-3 и КФ-Б и составляет 18,7; 10,9 и 4,2% соответственно.

Схожие закономерности наблюдаются для композиционных смол, полученных смешением базовых смол и фурфурилового спирта в соотношении 1 : 2.

Наилучшие результаты получаются при использовании в качестве базовой смолы смол М-3 производства ПО «Карболит» и КФ-Ж производства ОАО «Лидская лакокраска». Гарантийный срок хранения полученных компо-

зиционных смол составляет 45–60 сут, что достаточно для местных потребителей. При хранении композиционных смол содержание свободного фурфурилового спирта снижается и через 30 сут составляет 10–30% от первоначального содержания.

Метод получения композиционных смол путем смешения базовых смол и фурфурилового спирта очень прост в технологическом исполнении, однако имеет определенные ограничения, связанные с узостью химического состава, ограниченным сроком хранения и относительной дороговизной, вызванной большим расходом фурфурилового спирта. Устранить указанные недостатки можно путем получения композиционных смол непосредственным синтезом из исходных компонентов. При получении карбамидофурановых смол такими компонентами являются: карбамид, формальдегид, фурфуриловый спирт, катализатор. Из литературы известно, что реакция получения карбамидформальдегидных олигомеров может проходить как в кислой, так и в щелочной среде [5–8]. В кислой среде реакция протекает достаточно быстро с образованием высокомолекулярных продуктов, не растворимых в воде. Контролировать процесс в этом случае достаточно сложно. При проведении реакции конденсации в щелочной среде скорость реакции значительно ниже, в ходе реакции образуются относительно низкомолекулярные олигомеры и процесс можно остановить нейтрализацией реакционной среды или ее охлаждением. В промышленности часто используются комбинации этих методов.

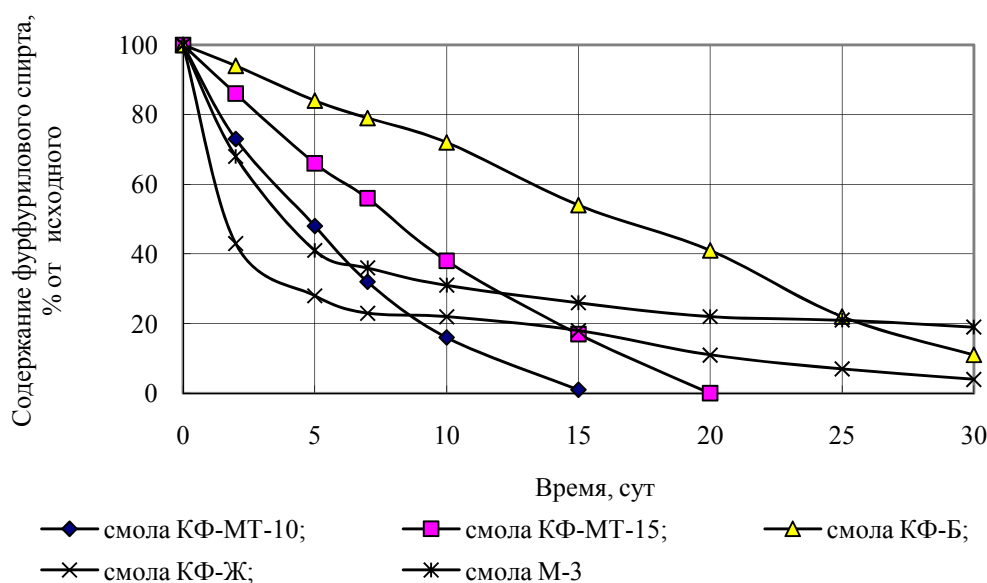


Рис. 2. Изменение содержания свободного фурфурилового спирта при соотношении смола : фурфуриловый спирт, равном 1 : 1

Авторами был выбран комбинированный метод получения смол сначала в слабокислой, а затем в щелочной среде. Методика получения карбаминофурановой смолы состояла в следующем. В трехгорлую колбу объемом 1 дм³, оборудованную мешалкой, обратным холодильником и воронкой, заливали товарный формалин концентрацией 37%, включали мешалку, а затем небольшими порциями подавали 10% щавелевой кислоты. После доведения pH до заданного уровня в колбу засыпали расчетное количество карбамида. Смесь подогревали до выбранной температуры и выдерживали в течение установленного времени. Затем в колбу вливали расчетное количество фурфуролового спирта и реакционную смесь дополнительно выдерживали при перемешивании. Время второй стадии контролировали по нарастанию вязкости реакционной смеси. Полученную смолу нейтрализовали 10%-ным раствором едкого натра до pH, равного 7,5–8,5, и охлаждали до температуры 30–40°C. Охлажденную смолу сливали из реакционной колбы. У остывшей смолы измеряли условную вязкость и определяли содержание свободного фурфуролового спирта и формальдегида. Исследования показали, что решающее значение на состав смол оказывает величина pH на первой стадии синтеза и мольное соотношение компонентов.

В области низких значений pH (2–5) полученная смола практически не содержит не прореагировавших компонентов: содержание свободного фурфуролового спирта составляет 0,8–1,0%, а формальдегида – 0,1–0,8% (рис. 3).

При увеличении pH более 5 содержание свободных фурфуролового спирта и формальдегида начинает возрастать, особенно при

pH = 6 и более. Содержание свободного формальдегида в 1,5–5,5 раз ниже, чем фурфуролового спирта, что говорит о высокой реакционной способности формальдегида. В то же время, вязкость смолы при снижении pH первой стадии резко возрастает, особенно при снижении до значений 4 и ниже.

На рис. 4 показано изменение состава реакционной смеси при синтезе карбаминофурановой смолы, полученной при мольном соотношении карбамид : формальдегид : фурфуроловый спирт, равном 1 : 2 : 2. На первой стадии pH равен 4,8, а температура процесса – 80°C.

Начальное содержание формальдегида в реакционной смеси составляет 19,6%. В ходе реакции конденсации формальдегид взаимодействует с карбамидом и через 45 мин его концентрация снижается до 5,1%. Вязкость реакционной смеси в ходе реакции увеличивается от 11 до 47 с. Затем в реакционную смесь добавляют фурфуроловый спирт. При этом вязкость смеси снижается до 16 с, а содержание формальдегида до 2,7% из-за разбавления. На второй стадии конденсации продолжается снижение содержания формальдегида до 0,6%. Содержание фурфуролового спирта на этой стадии снижается от 36,2 до 7,5%. Условная вязкость смолы на второй стадии конденсации увеличивается от 16 до 21 с. Время второй стадии конденсации составляет 45 мин. По истечении указанного времени проводят нейтрализацию смолы до pH 7,5–8,5 и ее охлаждение до температуры 20–25°C. Во время этой стадии реакция поликонденсации продолжается. Вследствие этих процессов условная вязкость увеличивается до 36 с, а содержание формальдегида и фурфуролового спирта снижается до 0,1 и 2,7% соответственно.

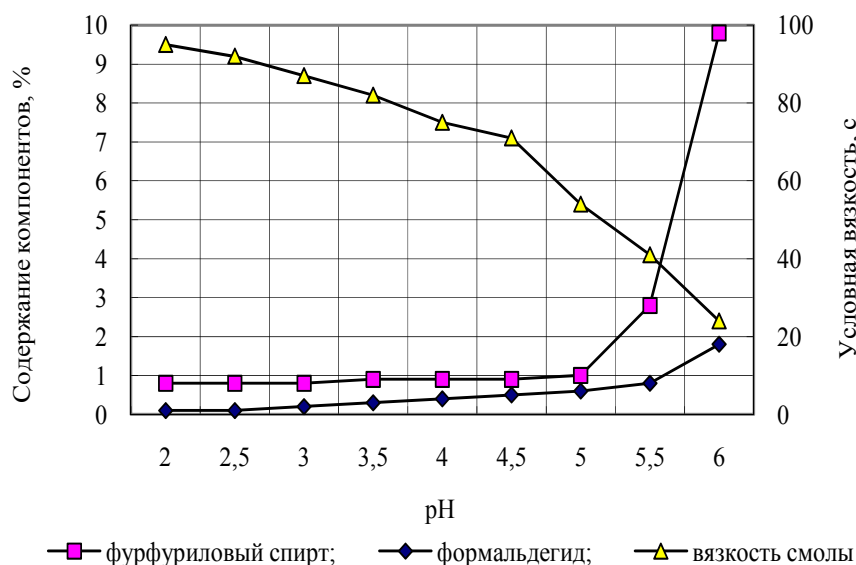
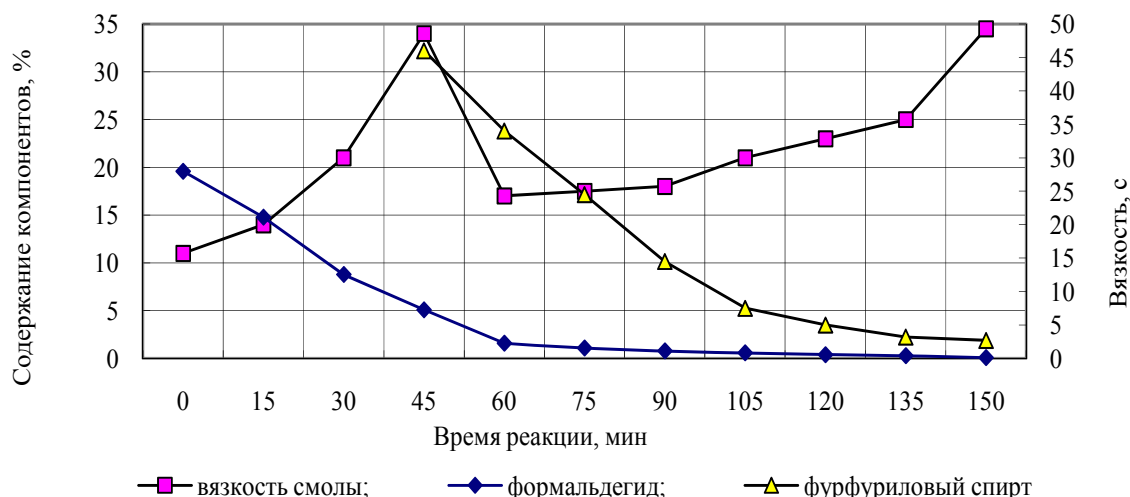


Рис. 3. Влияние pH первой стадии на состав смолы, полученной при мольном соотношении карбамид : формальдегид : фурфуроловый спирт, равном 1 : 1,5 : 1



0–45 мин – первая стадия конденсации, 45–90 мин – вторая стадия конденсации;
90–150 – нейтрализация и охлаждение

Рис. 4. Изменение состава карбамидофурановой смолы в ходе реакции

Полученная смола содержит 34% воды и 6,5% азота. Такая смола пригодна для изготовления стержней «горячим» или «холодным» способом.

Испытания показали, что по своим прочностным характеристикам полученная смола не уступает импортным аналогам. На основе этой рецептуры и лабораторного режима был разработан проект технических условий на смолу (ТУ ВУ 10354659.081-2009 Смола карбамидофурановая СКФ). Были также наработаны опытные образцы смолы для проведения токсикологических испытаний.

Заключение. 1) получение карбамидофурановых смол возможно осуществить двумя способами: путем смешения промышленных образцов карбамидоформальдегидных смол с фурфуроловым спиртом или путем совместной конденсации карбамида, формальдегида и фурфуролового спирта;

2) смола лучшего качества получается при мольном соотношении карбамид : формальдегид : фурфуроловый спирт, равном 1 : (1,5–2,0) : (1–2). Величина pH на первой ступени должна составлять 4,5–5,0. Время реакции и температура процесса взаимосвязаны и подбираются экспериментально;

3) по прочностным характеристикам опытные образцы смол не уступают зарубежным аналогам.

Литература

1. Звягина, А. Б. Полимерные материалы на основе фурфуrolа и его производных / А. Б. Звягина, Г. И. Зайцева, В. М. Игнатъев. – М.: ОНТИТЭИмикробиопром, 1981. – 52 с.
2. Колотило, Д. Н. Фурановые связующие формовочных композиций / Д. Н. Колотило, М. И. Носалевич. – Киев: Наукова думка, 1972. – 124 с.
3. Маматов, Ю. М. Фурановые смолы. Производство и применение / Ю. М. Маматов. – М.: ОНТИТЭИмикробиопром, 1974. – 100 с.
4. Бекбулатов, И. А. Фурфуроловый спирт – исходное сырье для синтеза связующих / И. А. Бекбулатов, Г. Д. Варламов. – М.: НИИТЭХИМ, 1986. – 44 с.
5. Доронин, Ю. Г. Синтетические смолы в деревообработке / Ю. Г. Доронин, С. Н. Мирошниченко, М. М. Ситкина. – М.: Лесная пром-сть, 1987. – 224 с.
6. Темкина, Р. З. Синтетические клеи в деревообработке / Р. З. Темкина. – М.: Лесная пром-сть, 1971. – 288 с.
7. Эльберт, А. А. Химическая технология древесностружечных плит / А. А. Эльберт. – М.: Лесная пром-сть, 1984. – 224 с.
8. Малотоксичные карбамидные смолы в деревообрабатывающей промышленности / М. М. Свиткина [и др.]; под общ. ред. М. М. Свиткиной. – М.: ВНИПИЭИлеспром, 1977. – 48 с.

Поступила 26.03.2010