

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **20004**

(13) **С1**

(46) **2016.04.30**

(51) МПК

B 22C 1/20 (2006.01)

C 08G 12/40 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ
ЛИТЕЙНЫХ ФОРМ И СТЕРЖНЕЙ ИЗ
ХОЛОДНООТВЕРДЕВАЮЩИХ СМЕСЕЙ**

(21) Номер заявки: а 20130448

(22) 2013.04.05

(43) 2014.12.30

(71) Заявитель: Учреждение образования
"Белорусский государственный техно-
логический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Шишаков Евгений Павло-
вич; Шевчук Михаил Олегович;
Флейшер Вячеслав Леонидович (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение обра-
зования "Белорусский государственный
технологический университет"
(ВУ)

(56) ВУ 14304 С1, 2011.

RU 2044589 С1, 1995.

SU 807544 А, 1986.

ВУ 15347 С1, 2012.

CN 101199983 А, 2008.

US 4634723, 1987.

CN 1062683 А, 1992.

(57)

1. Способ получения связующего для изготовления литейных форм и стержней из холодноотвердевающих смесей, включающий получение резольного олигомера конденсацией дифенилолпропана, формальдегида и фурфурилового спирта при повышенной температуре, охлаждение и вакуум-сушку олигомера, введение кремнийорганического соединения и фурфурилового спирта, взятого в количестве 5-20 % от массы олигомера, **отличающийся** тем, что конденсацию ведут при мольном соотношении дифенилолпропан : формальдегид : фурфуроловый спирт, равном 1,0:(3,0-4,0):(4,0-15,0), в присутствии органической кислоты, взятой в количестве 0,1-1,0 % от массы сырья, при температуре 70-100 °С в течение 30-120 мин.

2. Способ по п. 1, **отличающийся** тем, что в качестве органической кислоты используют двух- или трехосновную кислоту, выбранную из группы, включающей малеиновую, фумаровую, винную, янтарную и лимонную кислоту или их смесь.

Изобретение относится к литейному производству, а именно к способу получения связующего, отверждаемого кислотными катализаторами при температуре 10-40 °С и используемого для изготовления литейных форм и стержней из песчано-смоляных смесей.

Известен способ получения фуранового связующего для изготовления литейных форм из холодноотвердевающих смесей, включающий поликонденсацию фурфурилового спирта под действием водно-спиртового раствора серной кислоты, нейтрализацию кислотного катализатора водно-спиртовым раствором гидроксида натрия или калия, вакуум-сушку смолы и ее последующее модифицирование кремнийорганическим соединением. В качестве спиртов используют этиловый, изопропиловый, н-бутиловый, вторичный бутиловый или третичный бутиловый спирты [1].

ВУ 20004 С1 2016.04.30

Недостатками способа являются низкая прочность связующего при изготовлении форм и стержней и взрывоопасность производства, связанная с использованием взрывоопасных и легко испаряющихся спиртов.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату является способ получения связующего для изготовления литейных форм и стержней из холодноотвердевающих смесей, включающий получение резольного олигомера конденсацией дифенилолпропана, формальдегида, карбамида и фурфуроилового спирта, взятых в мольном соотношении 1,0:(4,0-6,0):(0,5-1,5):(0,5-1,5) в щелочной среде при температуре 60-90 °С в течение 30-60 мин, вакуум-сушку олигомера, введение кремнийорганического соединения и фурфуроилового спирта, взятого в количестве 5-20 % от массы олигомера [2].

Недостатками способа являются повышенное содержание азота в связующем (2,4-7,7 %), что делает его непригодным для изготовления отливок из стали и легированного чугуна [3], и хрупкость изготовленных стержней. Прочность стержней на растяжение составляет 1,08-1,57 МПа.

Задача изобретения - получение связующего повышенной прочности и не содержащего азота.

Для достижения технического результата в способе получения связующего для изготовления литейных форм и стержней из холодноотвердевающих смесей, включающем получение резольного олигомера конденсацией дифенилолпропана, формальдегида и фурфуроилового спирта при повышенной температуре, охлаждение и вакуум-сушку олигомера, введение кремнийорганического соединения и фурфуроилового спирта, взятого в количестве 5-20 % от массы олигомера, мольное соотношение дифенилолпропан : формальдегид : фурфуроильный спирт составляет 1,0:(3,0-4,0):(4,0-15,0), конденсацию ведут в присутствии органической кислоты в количестве 0,1-1,0 % от массы загруженного сырья при температуре 70-100 °С в течение 30-120 мин. В качестве органической кислоты используют двух- или трехосновную кислоту, выбранную из группы, включающей малеиновую, фумаровую, винную, янтарную, лимонную или их смесь.

Использование для синтеза олигомера смеси дифенилолпропана, формальдегида и фурфуроилового спирта позволяет получить связующее, обладающее высокими прочностными свойствами и не содержащее азота, что делает его универсальным и пригодным для изготовления отливок из любых сплавов на основе железа.

Мольное соотношение реагентов выбрано из условий получения связующего высокого качества. На 1 моль дифенилолпропана используют 3-4 моль формальдегида и 4-15 моль фурфуроилового спирта. При таком соотношении реагентов получается олигомер "лестничного типа", имеющий высокую прочность, термостойкость и хорошую адгезию к кварцевому песку. Отсутствие азота в составе олигомера исключает образование такого распространенного дефекта отливок, как "ситовидная пористость".

Если количество формальдегида менее 3 моль на 1 моль дифенилолпропана, то образуются моно- и диметиольные производные дифенилолпропана, не обладающие достаточной прочностью. Если количество формальдегида более 4 моль на 1 моль дифенилолпропана, то часть формальдегида остается в свободном состоянии, что приводит к получению связующего повышенной токсичности.

Если количество фурфуроилового спирта менее 4 моль на 1 моль дифенилолпропана, то образуется олигомер "жесткого типа". При использовании такого олигомера получают хрупкие стержни, имеющие низкую прочность на растяжение. При увеличении количества фурфуроилового спирта более 15 моль на 1 моль дифенилолпропана получается олигомер с малым содержанием гидроксильных групп и низкой адгезией к кварцевому песку и, следовательно, к получению стержней с низкой прочностью.

Получение олигомера проводят в кислой среде в присутствии двух- или трехосновной органической кислоты, взятой из группы, включающей малеиновую, фумаровую, винную, янтарную, лимонную или их смесь в количестве 0,1-1,0 % от массы сырья. Использование

органической кислоты, растворимой в воде, фурфуроловом спирте и жидком олигомере позволяет проводить синтез в гомогенных, легко контролируемых условиях. Двух- или трехосновная органическая кислота выполняет двойственную функцию: вначале выступает в качестве кислотного катализатора реакции получения олигомера, а затем вступает в реакцию конденсации и входит в состав полимера, что увеличивает выход полимера и повышает прочность стержней.

Количество органической кислоты выбрано из условия управления реакцией получения олигомера. Если количество кислоты менее 0,1 % от массы сырья, то ее количества недостаточно для активного протекания реакции конденсации и получается связующее с высоким содержанием свободного формальдегида и фурфуролового спирта и низкой прочностью стержней. Если количество органической кислоты более 1,0 %, то скорость реакции образования олигомера чрезмерно высока, что делает сложным управление реакцией синтеза и может приводить к образованию "сшитого" полимера, непригодного к использованию в качестве связующего.

Температура стадии синтеза олигомера выбрана из условий получения олигомера высокого качества. При температуре более 100 °С происходит глубокая "сшивка" олигомера, что приводит к получению продукта с высокой вязкостью, низкими прочностными свойствами и малым временем хранения. При снижении температуры менее 70 °С значительно снижается скорость образования реакционно-способных метилольных групп, что приводит к снижению скорости отверждения связующего и повышению его токсичности из-за увеличения содержания свободного формальдегида.

Время стадии синтеза олигомеров связано с температурой синтеза и выбрано из условий получения олигомера высокого качества. При времени синтеза менее 30 мин не происходит полное вступление исходных веществ в реакцию синтеза, что приводит к снижению качества связующего. При увеличении времени синтеза более 120 мин происходят глубокая "сшивка" олигомера и образование смолы с высокой вязкостью или твердого продукта, непригодного к изготовлению литейных форм и стержней.

Для прекращения реакции синтеза олигомеров проводят охлаждение реактора путем вакуумирования. Дополнительное удаление воды, присутствующей в исходном сырье и образовавшейся в ходе реакции конденсации, проводят методом вакуум-сушки.

Для улучшения адгезии связующего к поверхности кварцевого песка и повышения прочности форм и стержней в связующее вводят кремнийорганические соединения в количестве 0,2-0,8 % от массы связующего.

Дополнительное введение в смолу 5-20 % фурфуролового спирта вызвано необходимостью снижения вязкости связующего. При введении менее 5 % фурфуролового спирта от массы олигомера вязкость связующего составляет более 100 с по вискозиметру ВЗ-246, что не обеспечивает равномерное нанесение малого количества связующего на поверхность частиц песка. Увеличение количества фурфуролового спирта более 20 % от массы олигомера не обеспечивает повышения качества связующего.

Способ поясняется следующими примерами.

Пример 1.

В реактор объемом 2 дм³, снабженный холодильником, мешалкой и вакуумной линией, заливают 283 г формалина концентрацией 37 %, что составляет 105 г безводного формальдегида или 3,5 моль. Затем включают мешалку и подают охлаждающую воду в холодильник, включенный в режим обратного действия. В реактор засыпают 228 г (1 моль) дифенилолпропана и заливают 980 г (10 моль) фурфуролового спирта. После перемешивания в течение 10 мин происходит полное растворение реагентов. Затем в колбу засыпают 7,5 г (0,5 % от массы загруженного сырья) лимонной кислоты.

Реакционную смесь нагревают до 70 °С. В результате протекания экзотермической реакции смесь закипает и ее температура поднимается до 98 °С. Реакционную смесь выдерживают при температуре 95-98 °С в течение 50 мин. После этого переключают

ВУ 20004 С1 2016.04.30

холодильник с прямого на обратное действие и подключают реактор к вакуум-насосу. Реакционная смесь закипает в результате испарения воды, и температура смеси снижается до 40 °С. После удаления воды получают 1120 г обезвоженного олигомера. В обезвоженный олигомер добавляют 112 г фурфурилового спирта и 4,5 г 3-амино-пропилметилдиэтоксисилана, что составляет 10,0 и 0,4 % соответственно. Полученное связующее содержит 0,05 % формальдегида, 1,25 % воды и 0,02 % азота. Условная вязкость связующего составляет 48 с по вискозиметру ВЗ-246.

Для испытания связующего готовят песчано-смоляную смесь следующего состава: кварцевый песок - 100 массовых частей (мас.ч.), катализатор (50 %-ный водный раствор п-толуолсульфокислоты) - 0,3 мас.ч., смоляное связующее - 2 мас.ч.

Смешение компонентов, изготовление стандартных образцов и их испытания проводят по методикам, принятым в технологии литейного производства [4].

Газопроницаемость смеси составляет 125 условных единиц. Прочность на сжатие составляет 2,27 МПа при времени выдержки 1 ч и 4,58 МПа при времени выдержки 4 ч. Прочность на растяжение составляет 1,12 МПа при времени выдержки 1 ч, 2,08 МПа при времени выдержки 4 ч и 3,28 МПа после 24 ч выдержки.

Пример 2.

Выполнен аналогично условиям примера 1. Отличие состоит в том, что мольное соотношение дифенилолпропан : формальдегид : фурфуроловый спирт составляет 1:3,3:8,0, а в качестве катализатора используют винную кислоту в количестве 0,7 % от массы сырья.

Примеры 3-6.

Выполнены аналогично условиям примера 1, но при иных соотношениях компонентов и с использованием других органических кислот.

Примеры 7-8.

Выполнены аналогично условиям примера 1, но при граничных значениях расходов реагентов.

Примеры 9-14.

Выполнены аналогично условиям примера 1, но при запредельных значениях расходов реагентов, температуре и времени реакции.

Пример 15.

Выполнен по условиям прототипа.

Условия получения связующего, его состав и свойства приведены в табл. 1. Физико-механические показатели песчано-смоляных смесей, полученных с использованием связующего, приведены в табл. 2.

Таблица 1

Условия получения связующего, его состав и свойства

№ при- мера	Мольное соотношение компонентов в связующем			Катализатор синтеза		Температу- ра, °С	Время, мин	Состав и свойства связующего		
	дифенилол- пропан	формаль- дегид	фурфуроловый спирт	вид катализа- тора (кислота)	расход, %			свободный фор- мальдегид, %	азот, %	условная вязкость, с
1	1,0	3,5	10,0	лимонная	0,5	98	50	0,05	0,02	48
2	1,0	3,3	8,0	винная	0,7	98	50	0,06	0,02	45
3	1,0	3,7	6,0	малеиновая	0,3	98	50	0,04	0,02	37
4	1,0	3,5	8,0	фумаровая	0,8	98	50	0,07	0,03	58
5	1,0	3,5	12,0	янтарная	0,9	98	50	0,08	0,02	37
6	1,0	3,3	12,0	лимонная+ +малеиновая	0,3 + 0,3	98	50	0,02	0,02	35
7	1,0	3,0	4,0	лимонная	0,5	90	60	0,01	0,02	38
8	1,0	4,0	15,0	лимонная	0,1	90	60	1,32	0,02	28
9	1,0	2,5	3,5	лимонная	0,5	90	60	0,01	0,02	95
10	1,0	4,5	16,0	лимонная	0,05	90	60	5,35	0,02	15
11	1,0	4,5	10,0	лимонная	0,5	70	120	1,05	0,02	68
12	1,0	4,5	10,0	лимонная	0,5	100	45	0,06	0,02	83
13	1,0	4,5	10,0	лимонная	0,5	60	40	1,35	0,03	28
14	1,0	4,5	10,0	лимонная	0,5	110	50	желатинизация олигомера		
15 прото- тип	1,0	5,0	1,0 + 1,0 кар- бамид	едкий натр	2,5	80	45	0,05	5,1	45

ВУ 20004 С1 2016.04.30

Таблица 2

Физико-механические показатели песчано-смоляных смесей, полученных с использованием связующего

№ приме- ра	Расход катализа- тора, % от свя- зующего	Газопроницаемость, усл. ед.	Прочность на сжатие (МПа) при времени выдержки, ч			Прочность на растяжение (МПа) при време- ни выдержки, ч		
			1	4	24	1	4	24
1	7,5	125	2,27	4,58	5,65	1,12	2,08	3,28
2	7,5	120	2,10	4,37	5,60	1,08	2,03	3,14
3	7,5	135	2,03	4,85	5,80	1,31	2,34	3,30
4	7,5	110	2,35	5,07	5,81	0,95	1,85	3,08
5	7,5	103	2,03	4,07	5,51	0,84	1,65	3,16
6	7,5	92	2,14	3,87	5,45	0,87	1,81	2,97
7	7,5	130	1,85	3,10	5,10	1,37	1,72	1,55
8	7,5	135	1,55	3,16	4,90	0,65	0,95	1,65
9	7,5	85	0,85	2,10	4,34	0,61	0,85	1,86
10	7,5	130	1,35	2,57	5,15	0,44	0,97	1,48
11	7,5	125	1,38	2,17	4,37	0,65	0,91	1,38
12	7,5	87	1,65	3,15	5,38	0,62	1,03	1,65
13	7,5	130	1,68	3,11	5,35	0,64	0,85	1,55
15	25,0	124	1,64	3,25	5,45	0,54	0,83	1,57

6

ВУ 20004 С1 2016.04.30

ВУ 20004 С1 2016.04.30

Реализация предлагаемого способа позволяет получить связующее, практически не содержащее азота (содержание азота не более 0,03 %). Прочность стержней на растяжение в 1,8-2,1 раза выше, чем у прототипа. Предлагаемое изобретение может быть использовано на Минском автомобильном заводе, Минском тракторном заводе и других предприятиях машиностроительной отрасли.

Источники информации:

1. Патент РФ 2038891.
2. Патент РБ 14304, (прототип).
3. Жуковский С.С., Лясс А.М. Формы и стержни из холодноотвердевающих смесей. - М., 1978. - С. 139.
4. Курдюмов А.В. и др. Лабораторные работы по технологии литейного производства. - М.: Машиностроение, 1990. - С. 272.