

**ОПИСАНИЕ  
ИЗОБРЕТЕНИЯ  
К ПАТЕНТУ**  
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **20005**

(13) **С1**

(46) **2016.04.30**

(51) МПК

**В 22С 1/16** (2006.01)

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

(21) Номер заявки: а 20130449

(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 14362 С1, 2011.

WO 96/36448 А1.

RU 2062216 С1, 1996.

US 3725333, 1973.

SU 923048 А, 1984.

ВУ 14722 С1, 2011.

JP 56-56753 А, 1981.

(57)

Способ получения связующего для изготовления литейных оболочковых форм и стержней из горячеплакированных смесей, включающий получение новолачного олигомера, модификацию олигомера фурфуроловым спиртом, взятым в количестве 3-10 % от массы олигомера, при температуре 120-140 °С в течение 10-40 мин, охлаждение модифицированного олигомера и его измельчение, **отличающийся** тем, что получение олигомера проводят в две стадии, при этом на первой стадии проводят конденсацию дифенилолпропана, формальдегида и гидроокиси натрия, взятых в мольном соотношении 1:(1,5-2,0):(0,1-0,4), при температуре 80-95 °С в течение 20-40 мин, а на второй стадии добавляют резорцин в количестве 0,1-2,0 моль на 1 моль дифенилолпропана, проводят конденсацию в течение 5-20 мин и осуществляют сушку олигомера.

Изобретение относится к способу получения связующего, используемого в составах смесей для горячего плакирования песка при изготовлении оболочковых форм и стержней в нагреваемой оснастке в литейном производстве.

Известен способ получения новолачных фенолформальдегидных смол конденсацией фенола и формальдегида при их массовом соотношении 100:(24,5-26,5) в присутствии соляной кислоты и оксалата никеля, отделение надсмольной воды, продувку смолы острым паром, вакуум-сушку продутой смолы, охлаждение смолы и ее измельчение [1]. Недостатками способа являются высокая токсичность связующего, содержащего 0,4-1,4 % свободного фенола, большой объем токсичных сточных вод и коррозионная агрессивность соляной кислоты, используемой в качестве катализатора получения смол.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату является способ получения связующего для литейных оболочковых форм и стержней из горячеплаки-

рованных смесей, включающий конденсацию дифенилолпропана, формальдегида и карбамида, взятых в мольном соотношении 1:(0,3-0,5):(0,03-0,10) в присутствии лимонной кислоты при температуре 80-95 °С в течение 60 мин, охлаждение реакционной смеси, отделение надсмольной воды, сушку полученного олигомера и его модификацию фурфуроловым спиртом в количестве 3-10 % от массы олигомера при температуре 120-140 °С в течение 10-40 мин, охлаждение полученного связующего и его измельчение [2].

Недостатками способа являются невысокая прочность связующего и низкая скорость его отверждения.

Задача изобретения - повысить прочность связующего и увеличить скорость его отверждения.

Для достижения указанного результата в способе получения связующего для изготовления оболочковых литейных форм и стержней из горячеплакированных смесей, включающем получение новолачного олигомера, модификацию олигомера фурфуроловым спиртом, взятым в количестве 3-10 % от массы олигомера, при температуре 120-140 °С в течение 10-40 мин, охлаждение модифицированного олигомера и его измельчение, получение олигомера проводят в две стадии, при этом на первой стадии проводят конденсацию дифенилолпропана, формальдегида и гидроокиси натрия, взятых при мольном соотношении 1:(1,5-2,0):(0,1-0,4) при температуре 80-95 °С в течение 20-40 мин, а на второй стадии добавляют резорцин в количестве 0,1-2,0 моль на 1 моль дифенилолпропана, проводят конденсацию в течение 5-20 мин и осуществляют сушку олигомера.

Проведение реакции конденсации в две стадии позволяет получить связующее с высокой прочностью и скоростью отверждения. На первой стадии проводят конденсацию дифенилолпропана, формальдегида и гидроокиси натрия при их мольном соотношении 1:(1,5-2,0):(0,1-0,4) в течение 20-40 мин. Проведение реакции в щелочной среде в гомогенных условиях позволяет получить олигомер с высокой реакционной способностью.

Количество формальдегида (1,5-2,0 моль на 1 моль дифенилолпропана) выбрано из условия получения связующего с высокой скоростью отверждения. При снижении количества формальдегида менее 1,5 моль на 1 моль дифенилолпропана не удается получить связующее с высокой скоростью отверждения. Увеличение количества формальдегида более 2,0 моль на 1 моль дифенилолпропана приводит к получению "сшитого" полимера, непригодного к получению плакированных смесей.

Количество гидроокиси натрия выбрано из условия получения связующего высокого качества. При снижении количества гидроокиси натрия менее 0,1 моль на 1 моль дифенилолпропана скорость реакции образования олигомера значительно снижается, что ведет к большому избытку свободного формальдегида на первой стадии синтеза и образованию "сшитого" полимера на второй стадии синтеза олигомера. Увеличение количества гидроокиси натрия более 0,4 моль приводит к чрезмерному увеличению скорости реакции синтеза олигомера и сложности в управлении процессом синтеза.

Продолжительность первой стадии синтеза выбрана из условий получения связующего высокого качества. При времени синтеза менее 20 мин в реакционной среде остается свободный формальдегид, что приводит к образованию "сшитого" полимера на второй стадии синтеза. Увеличение времени синтеза первой стадии более 40 мин приводит к дополнительному расходу энергии, не оказывая положительного влияния на качество связующего.

Дополнительное введение на второй стадии синтеза олигомера резорцина приводит к получению связующего с высокой прочностью и скоростью отверждения.

Количество резорцина выбрано из условия получения связующего высокого качества. При снижении количества резорцина менее 0,1 моль на 1 моль дифенилолпропана не удается получить связующее высокого качества. При увеличении количества резорцина более 2,0 моль на 1 моль дифенилолпропана часть резорцина остается в свободном состоянии, что снижает скорость отверждения связующего.

Продолжительность второй стадии синтеза олигомеров связана с оптимальными условиями взаимодействия резорцина с олигомером, полученным на первой стадии синтеза. При уменьшении времени синтеза менее 5 мин часть резорцина остается в свободном состоянии. Увеличение времени синтеза на второй стадии более 20 мин ведет к дополнительному расходу энергии, не оказывая положительного влияния на качество связующего.

Способ поясняется следующими примерами.

## **Пример 1.**

В реакционную колбу объемом 1 дм<sup>3</sup> с мешалкой и обратным холодильником заливают 142 г формалина с концентрацией формальдегида 37 %. Количество безводного формальдегида составляет 52,3 г, или 1,75 моль. Затем включают мешалку и в колбу заливают 32 г 25 %-ного раствора гидроокиси натрия. Количество безводной гидроокиси натрия составляет 8,0 г, или 0,2 моль. При работающей мешалке в колбу засыпают 228 г (1 моль) дифенилолпропана, включают обогрев и нагревают реакционную массу до 80-85 °С. За счет протекания экзотермической реакции синтеза температура смеси поднимается до 90-95 °С.

Реакционную смесь выдерживают при перемешивании в течение 30 мин. Во время этой операции температура смеси снижается до 80-85 °С. Затем в колбу засыпают 110 г (1 моль) резорцина. В результате экзотермической реакции синтеза температура смеси поднимается до 90-95 °С. После выдерживания в течение 10 мин реакционную колбу подключают к вакуумному насосу и отгоняют воду, содержащуюся в реакционной смеси. При этом температура реакционной смеси снижается до 40-45 °С. После обезвоживания получают 335 г олигомера. После отключения вакуума и соединения колбы с атмосферой в смолу добавляют 27 г фурфуроилового спирта (8,05 % от массы олигомера), нагревают до 130 °С и выдерживают при этой температуре в течение 20 мин при перемешивании. Модифицированный олигомер сливают в ванночку и охлаждают до комнатной температуры.

После измельчения до размера 0,05-0,20 мм получают 362 г готового связующего. Температура каплепадения связующего составляет 92 °С, время желатинизации - 32 с при температуре 150 °С. Содержание формальдегида в связующем - 0,01 %, свободный фенол отсутствует.

Навеску измельченных олигомеров массой 30 г смешивают с 1 кг кварцевого песка, нагретого до температуры 130 °С, и интенсивно перемешивают в течение 1-2 мин до получения сыпучей массы. Затем в смесь добавляют 1 г стеарата кальция и повторно перемешивают в течение 1-2 мин до сыпучего состояния. После этого в смесь добавляют 9 г 33 %-ного водного раствора уротропина. Состав повторно перемешивают в течение 1-2 мин до сыпучего состояния.

Для испытания связующих свойств лакированного песка готовят образцы-восьмерки по принятой в литейном производстве технологии [3]. Отверждение образцов проводят при температуре 235 °С в течение 1, 2 и 3 мин. У отвержденных образцов определяют прочность на разрыв в горячем и холодном состоянии.

**Примеры 2-9** выполнены по условиям примера 1 при граничных значениях расхода дифенилолпропана, формальдегида, гидроокиси натрия и времени синтеза.

**Примеры 10-14** выполнены по условиям примера 1 при предельных значениях расхода реагентов и времени синтеза.

**Пример 15** выполнен по условиям прототипа.

Условия получения связующего приведены в табл. 1, качественные показатели модифицированного связующего - в табл. 2. Результаты испытаний лакированных песков приведены в табл. 3.

Таблица 1

**Условия получения связующего**

№ примера	Условия первой стадии синтеза			Условия второй стадии синтеза		
	мольное соотношение компонентов			время, мин	количество резорцина, моль	время, мин
	дифенилолпропан	формальдегид	гидроокись натрия			
1	1,0	1,75	0,20	30	1,00	10
2	1,0	1,50	0,20	30	1,00	10
3	1,0	2,00	0,20	30	1,00	10
4	1,0	1,75	0,10	30	1,00	10
5	1,0	1,75	0,40	30	1,00	10
6	1,0	1,75	0,20	20	1,00	20
7	1,0	1,75	0,20	40	1,00	5
8	1,0	1,75	0,20	30	0,10	10
9	1,0	1,75	0,20	30	2,00	10
10	1,0	1,40	0,50	30	1,00	10
11	1,0	2,20	0,05	30	1,00	10
12	1,0	2,50	0,20	10	1,00	10
13	1,0	1,75	0,20	50	0,05	3
14	1,0	1,75	0,20	30	2,20	30
15 прототип	1,0	0,4	0,05 карбамид	60	-	-

Таблица 2

**Качественные показатели связующего**

№ примера	Показатели связующего			
	содержание свободного формальдегида, %	содержание свободного фенола, %	температура каплепадения, °С	время желатинизации при 150 °С, с
1	0,01	отсутствует	92	32
2	отсутствует	отсутствует	97	45
3	0,10	отсутствует	90	51
4	0,08	отсутствует	97	65
5	0,02	отсутствует	98	37
6	0,12	отсутствует	104	57

Продолжение таблицы 2

№ примера	Показатели связующего			
	содержание свободного формальдегида, %	содержание свободного формальдегида, %	содержание свободного формальдегида, %	содержание свободного формальдегида, %
7	0,01	отсутствует	92	34
8	0,27	отсутствует	88	65
9	отсутствует	отсутствует	112	64
10	желатинизация на стадии получения связующего			
11	то же			
12	"-"			
13	0,05	отсутствует	88	55
14	отсутствует	отсутствует	122	82
15 прототип	0,03	отсутствует	95	45

Таблица 3

**Прочностные показатели связующего**

№ примера	Прочность образцов на растяжение, МПа					
	в горячем состоянии при времени отверждения			в холодном состоянии при времени отверждения		
	1 мин	2 мин	3 мин	1 мин	2 мин	3 мин
1	1,35	2,78	3,45	3,15	4,10	5,14
2	0,75	2,10	2,65	2,70	3,45	4,30
3	1,35	2,35	2,85	2,54	3,48	4,20
4	0,65	2,15	2,44	2,65	3,38	4,12
5	0,80	2,25	2,87	2,65	3,55	4,20
6	0,85	2,35	3,14	2,70	3,65	4,35
7	1,30	2,74	3,14	3,10	4,05	5,03
8	0,65	1,85	2,14	2,45	3,12	4,00
9	0,54	1,80	2,10	2,85	3,64	4,82
13	0,65	2,10	2,10	2,82	3,54	3,58
14	0,54	2,04	2,34	2,94	3,64	3,64
15 прототип	0,65	2,10	2,75	2,60	3,40	4,25

ВУ 20005 С1 2016.04.30

# BY 20005 C1 2016.04.30

Прочность полученного связующего на 15-20 %, а скорость отверждения в 1,4-2,0 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 2058334.
2. Патент РБ 14362 (прототип).
3. Лабораторные работы по технологии литейного производства / Под ред. А.В. Курдюмова. - М.: Машиностроение, 1990. - 272 с.