

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **14722**

(13) **С1**

(46) **2011.08.30**

(51) МПК

В 22С 1/20 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ
ЛИТЕЙНЫХ СТЕРЖНЕЙ В НАГРЕВАЕМОЙ ОСНАСТКЕ**

(21) Номер заявки: а 20091839

(22) 2009.12.22

(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Шишаков Евгений Павлович; Шевчук Михаил Олегович; Корнейчик Анатолий Константинович; Чернягов Андрей Мечиславович; Овчинников Владимир Васильевич (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(56) RU 2044590 С1, 1995.

ШЕВЧУК М.О. и др. Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности: Материалы международной научно-технической конференции молодых ученых. - Могилев, 2009. - С. 49.

RU 2044589 С1, 1995.

JP 62-16844 А, 1987.

JP 7-185731 А, 1995.

JP 6-210391 А, 1994.

EP 0057934 А1, 1982.

(57)

Способ получения связующего для изготовления литейных стержней в нагреваемой оснастке, включающий получение олигомера в щелочной среде при повышенной температуре, охлаждение полученного олигомера до температуры 30-40 °С и введение в него фурфурилового спирта, **отличающийся** тем, что олигомер получают смешиванием карбамида, формальдегида, фурфурилового спирта, дифенилпропана и этиленгликоля, диэтиленгликоля, глицерина или триэтаноламина, взятых в мольном соотношении 1 : (5,0-7,0) : (1,5-2,5) : (0,5-1,5) : (0,3-0,8), при температуре 80-110 °С в течение 20-60 минут, охлаждение осуществляют вакуумированием до остаточного давления 5-15 кПа, а фурфуроловый спирт вводят в количестве 5-15 % от массы олигомера.

Изобретение относится к литейному производству, а именно к способу получения связующего, используемого в составах песчано-смоляных смесей для изготовления литейных стержней, отверждаемых в нагреваемой оснастке.

Известен способ получения карбамидофуранового связующего для изготовления литейных стержней в нагреваемой оснастке, включающий конденсацию карбамида и формальдегида, взятых в мольном соотношении 1:2 в щелочной среде при рН 7,5-9,3, температуре 94-100 °С в течение 20 мин, подкисление конденсата до рН 4,8-5,4 раствором серной кислоты с добавкой уксусного ангидрида в количестве 3-5 % от массы раствора серной кислоты, конденсацию олигомеров в кислой среде при температуре 94-100 °С в течение 20-60 мин, нейтрализацию конденсата 4 %-ным раствором едкого натра до рН 8,5-9,0, вакуум-сушку конденсата при давлении 30-15 кПа, охлаждение конденсата до темпе-

ВУ 14722 С1 2011.08.30

ратуры не более 45 °С и его модифицирование фурфуроловым спиртом при мольном соотношении карбамид : фурфуроловый спирт 1:(1,0-1,1) и этиленгликолем в количестве 5-10 % от массы фурфуролового спирта [1].

Недостатками способа являются низкая прочность связующего, высокое содержание азота (до 9 %) и свободного формальдегида (до 2,2 %) в связующем, необходимость использования уксусного ангидрида, являющегося пожаро-, взрывоопасным веществом и обладающего наркотическим действием.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату является карбамидофенолофурановое связующее для изготовления литейных стержней в нагреваемой оснастке, полученное синтезом карбамидофуранового олигомера, фенолокарбамидоформальдегидного олигомера, смешением олигомеров и фурфуролового спирта в соотношении (39-41):(39-41):(19-21) мас. ч. Карбамидофурановый олигомер получают конденсацией карбамида и формальдегида в щелочной среде при рН 7,5-8,5 при температуре 94-100 °С в течение 30 мин, подкислением конденсата 2 %-ным раствором серной кислоты до рН 5,0-5,4, дополнительной конденсацией в кислой среде при температуре 94-100 °С в течение 30 мин, нейтрализацией конденсата 4 %-ным раствором едкого натра до рН 8,5-9,0, вакуум-сушкой олигомеров, доконденсацией олигомеров со второй порцией карбамида при температуре 55-60 °С в течение 60 мин, охлаждение олигомеров до температуры не более 45 °С и их модификацию фурфуроловым спиртом при мольном соотношении карбамид : формальдегид : фурфуроловый спирт 1:(1,57-1,70):(0,47-0,50). Фенолокарбамидоформальдегидный олигомер получают конденсацией фенола и формальдегида в щелочной среде при температуре 76-82 °С в течение 90 мин, доконденсацией олигомера с карбамидом при температуре 86-92 °С до достижения вязкости 20-50 с по вискозиметру ВЗ-246 с последующим быстрым охлаждением олигомера до температуры 30-40 °С при мольном соотношении карбамид : фенол : формальдегид 1:(2,62-2,80):(10,0-10,2) [2].

Недостатками способа являются высокое содержание азота в связующем (7,85-7,95 %), что ограничивает область его использования, высокая токсичность связующего, содержащего 0,75-0,80 % фенола и 1,85-2,0 % формальдегида, сложность изготовления связующего.

Целью изобретения является повышение качества связующего, снижение токсичности и упрощение технологии его изготовления.

Для достижения технического результата в способе получения связующего для изготовления литейных стержней в нагреваемой оснастке, включающем получение олигомера в щелочной среде при повышенной температуре, охлаждение полученного олигомера до температуры 30-40 °С и введение в него фурфуролового спирта, олигомер получают смешиванием карбамида, формальдегида, фурфуролового спирта, дифенилолпропана и этиленгликоля, диэтиленгликоля, глицерина или триэтаноламина, взятых в мольном соотношении 1:(5,0-7,0):(1,5-2,5):(0,5-1,5):(0,3-0,8), при температуре 80-110 °С в течение 20-60 мин, охлаждение осуществляют вакуумированием до остаточного давления 5-15 кПа, а фурфуроловый спирт вводят в количестве 5-15 % от массы олигомера. Использование для получения олигомера карбамида, формальдегида, фурфуролового спирта, дифенилолпропана и этиленгликоля, диэтиленгликоля, глицерина или триэтаноламина позволяет получить связующее, обладающее высокими прочностными свойствами, с низким содержанием азота и формальдегида и не содержащее фенола.

Основу связующего составляет олигомер, полученный из карбамида и формальдегида и обладающий высокими адгезионными свойствами. Количество формальдегида 5-7 моль на 1 моль карбамида выбрано из условия смещения равновесия реакции образования метилольных производных карбамида. Если количество формальдегида менее 5 моль, то образуются метилольные производные карбамида, не обладающие достаточной устойчивостью к гидролизу в водной среде. Если количество формальдегида более 7 моль на 1 моль карбамида, то часть формальдегида остается в свободном виде, что отрицательно влияет на качество связующего и повышает его токсичность.

ВУ 14722 С1 2011.08.30

Введение дифенилолпропана в состав связующего при получении олигомера позволяет связать оставшийся свободный формальдегид, повысить прочностные свойства связующего и его термостойкость. Количество вводимого дифенилолпропана связано с получением связующего высокого качества. Если количество дифенилолпропана менее 0,5 моль на 1 моль карбамида, то его оказывается недостаточно для связывания оставшегося свободного формальдегида. Если количество дифенилолпропана более 1,5 моль на 1 моль карбамида, то в полученном олигомере не остается свободных метилольных групп, что снижает реакционную способность олигомера и его растворимость в воде.

Введение в состав связующего 1,5-2,5 моля фурфуроилового спирта на 1 моль карбамида позволяет получить олигомер с высокой скоростью отверждения и повышенной термостойкостью. При снижении количества фурфуроилового спирта менее 1,5 моль на 1 моль карбамида снижаются прочностные свойства связующего. При увеличении количества фурфуроилового спирта более 2,5 моля на 1 моль карбамида происходит увеличение времени отверждения связующего.

Введение в состав связующего этиленгликоля, диэтиленгликоля, глицерина или триэтаноламина в количестве 0,3-0,8 моля на 1 моль карбамида позволяет повысить пластичность связующего, уменьшить хрупкость стержней и устранить такой дефект отливок, как "горячие трещины". Если количество этиленгликоля, диэтиленгликоля, глицерина или триэтаноламина менее 0,3 моля на 1 моль карбамида, то пластифицирующий эффект недостаточен для снижения хрупкости стержней. Если количество этиленгликоля, диэтиленгликоля, глицерина или триэтаноламина более 0,8 моля на 1 моль карбамида, то значительно увеличивается время отверждения стержней и снижается их прочность в "горячем" состоянии.

Температура получения олигомера 80-110 °С выбрана из условия получения связующего высокого качества и снижения времени реакции. При температуре менее 80 °С часть реагентов остается в свободном состоянии, что приводит к снижению качества связующего и повышению его токсичности. При повышении температуры более 110 °С происходит глубокая "сшивка" олигомера, что приводит к образованию нерастворимого продукта.

Время получения олигомера 20-60 мин связано с температурой и выбрано из условий получения связующего высокого качества. При снижении времени менее 20 мин не происходит полного взаимодействия исходных компонентов, что снижает качество связующего и повышает его токсичность. При увеличении времени более 60 мин образуется высоковязкий или твердый олигомер, непригодный для получения связующего.

Для прекращения реакции образования олигомера проводят охлаждение реакционной смеси и реактора путем вакуумирования до остаточного давления 5-15 кПа. При этом происходит испарение воды и быстрое охлаждение олигомера до температуры 30-40 °С. Величина давления на стадии вакуумирования связана с температурой кипения воды в реакционной смеси. При давлении более 15 кПа не удастся охладить олигомер до температуры ниже 40 °С. При величине остаточного давления менее 5 кПа начинает отгоняться свободный фурфуроиловый спирт, что приводит к его потерям.

Дополнительное введение 5-15 % фурфуроилового спирта от массы олигомера позволяет снизить вязкость связующего, повысить его однородность и увеличить срок хранения. При снижении количества фурфуроилового спирта менее 5 % от массы олигомера его оказывается недостаточно для снижения вязкости до требуемых технологических показателей (30-70 с по вискозиметру ВЗ-246). При увеличении количества фурфуроилового спирта более 15 % от массы олигомера увеличивается содержание свободного фурфуроилового спирта в связующем, что приводит к его потерям из-за испарения.

Способ поясняется следующими примерами.

Пример 1.

В реактор объемом 2 дм³, снабженный мешалкой, холодильником, рубашкой для обогрева, воздушной и вакуумной линией, заливают 486 г формалина концентрацией 37 %,

ВУ 14722 С1 2011.08.30

что составляет 180 г безводного формальдегида или 6 молей. Включают мешалку, обратный холодильник и засыпают в реактор 60 г (1 моль) карбамида. Смесь подогревают до температуры 90 °С и выдерживают при этой температуре 10 мин. Затем в реактор засыпают 228 г (1 моль) дифенилолпропана и 40 г (1 моль) едкого натра. В результате протекания экзотермической реакции температура смеси повышается до 105 °С. Через 10 мин в реактор заливают 196 г (2 моля) фурфуроливого спирта. Смесь выдерживают при перемешивании 10 мин. По истечении указанного времени в реактор заливают 31 г (0,5 моля) этиленгликоля. Через 20 мин перемешивания холодильник переключают с обратного на прямое действие, а реактор подключают к вакуум-наосу. Давление в реакторе снижают от 101,3 до 7,0 кПа. Реакционная масса закипает, и ее температура снижается от 105 до 35 °С.

На стадии вакуум-охлаждения из конденсата отгоняют 105 г воды, а в реакторе остается 936 г охлажденного олигомера. Затем в реактор заливают 93,6 г фурфуроливого спирта. Олигомер и фурфуролиловый спирт перемешивают 5 мин, а затем сливают из реактора. Получают 1028 г связующего, содержащего 26,5 % воды, 2,67 % азота и 0,10 % свободного формальдегида. Свободный фенол в связующем отсутствует. Вязкость связующего при температуре 20 °С составляет 38 с по вискозиметру ВЗ-246.

Для испытания связующего готовят песчано-смоляную смесь следующего состава: кварцевый песок 100 мас. ч., связующее - 2 мас. ч., катализатор (50 %-ный раствор п-толуолсульфокислоты) - 0,2 мас. ч. Смешение компонентов, изготовление стандартных образцов и их испытание проводят по методикам, принятым в технологии литейного производства.

Газопроницаемость песчано-смоляной смеси составляет 118 условных единиц, прочность образцов-восьмерок на растяжение через 30 с выдержки в термостате при температуре 220 °С составляет 0,43 МПа, а через 60 с - 1,25 МПа. После остывания образцов до температуры 20 °С - 3,45 и 3,65 МПа соответственно.

Пример 2 выполнен аналогично условиям примера 1. Отличие состоит в том, что мольное соотношение карбамида, формальдегида, фурфуроливого спирта, дифенилолпропана и диэтиленгликоля составляет 1:5,5:1,25:1,25:0,40. Получение олигомера проводят при температуре 80-100 °С. Расход фурфуроливого спирта на стадии модификации составляет 7 % от массы охлажденного олигомера. Получают 953 г связующего, содержащего 26,0 % воды, 2,90 % азота и 0,08 % свободного формальдегида. Свободный фенол в связующем отсутствует. Вязкость связующего при температуре 20 °С составляет 44 с по вискозиметру ВЗ-246. Испытания связующего проводят по условиям примера 1. Газопроницаемость песчано-смоляной смеси составляет 114 условных единиц. Прочность образцов-восьмерок на растяжение в "горячем" состоянии составляет 0,41 и 1,34 МПа при времени выдержки 30 и 60 с соответственно. В "холодном" состоянии прочность на растяжение составляет 3,44 и 3,62 МПа соответственно.

Пример 3 выполнен аналогично условиям примера 1. Отличие состоит в том, что мольное соотношение карбамида, формальдегида, фурфуроливого спирта, дифенилолпропана и глицерина составляет 1:6,5:2,25:0,70:0,60. Получение олигомера проводят при температуре 95-110 °С. Расход фурфуроливого спирта на стадии модификации связующего составляет 12 % от массы охлажденного олигомера. Получают 1072 г связующего, содержащего 28,6 % воды, 2,57 % азота и 0,05 % свободного формальдегида. Свободный фенол в связующем отсутствует. Вязкость связующего составляет 42 с по вискозиметру ВЗ-246. Испытания связующего проводят по условиям примера 1. Газопроницаемость песчано-смоляной смеси составляет 108 условных единиц. Прочность образцов-восьмерок на растяжение в "горячем" состоянии составляет 0,54 и 1,57 МПа при времени выдержки 30 и 60 с соответственно. В "холодном" состоянии прочность на растяжение составляет 3,27 и 3,48 МПа соответственно.

Таблица 1

Условия получения связующего

№ примера	Мольное соотношение компонентов в олигомере					Условия получения олигомера		Давление вакуумирования, кПа	Количество фурфурового спирта на стадии модификации, % от массы олигомера
	карбамид	формальдегид	фурфуриловый спирт	дифенилолпропан	многоатомный спирт	температура, °С	время, мин		
1	1,0	6,0	2,00	1,00	0,50	90-105	50	7	10,0
2	1,0	5,5	1,25	1,25	0,40	80-100	40	7	7,0
3	1,0	6,5	2,25	0,70	0,60	95-110	30	7	12,0
4	1,0	5,8	1,75	0,85	0,70	80-110	60	7	14,0
5	1,0	5,0	1,50	1,00	0,50	90-105	50	7	10,0
6	1,0	7,0	2,50	1,00	0,50	90-105	50	5-10	10,0
7	1,0	6,0	2,00	0,50	0,30	90-105	50	5-10	10,0
8	1,0	6,0	2,00	1,50	0,80	90-105	50	5-10	10,0
9	1,0	4,5	2,80	1,00	0,5	90-105	50	5-10	10,0
10	1,0	7,5	1,40	1,00	0,5	90-105	50	5-10	10,0
11	1,0	6,0	2,00	0,40	0,85	90-105	50	5-10	10,0
12	1,0	6,0	2,00	1,60	0,25	90-105	50	5-10	10,0
13	1,0	6,0	2,00	1,00	0,50	80	60	5-10	10,0
14	1,0	6,0	2,00	1,00	0,50	110	20	5-10	10,0
15	1,0	6,0	2,00	1,00	0,50	75	65	5-10	10,0
16	1,0	6,0	2,00	1,00	0,50	115	15	5-10	10,0
17	1,0	6,0	2,00	1,00	0,50	90-105	50	3	10,0
18	1,0	6,0	2,00	1,00	0,50	90-105	50	20	10,0
19	1,0	6,0	2,00	1,00	0,50	90-105	50	5-10	5,0
20	1,0	6,0	2,00	1,00	0,50	90-105	50	5-10	15,0
21	1,0	6,0	2,00	2,00	0,50	90-105	50	5-10	3,0
22	1,0	6,0	2,00	2,00	0,50	90-105	50	5-10	18,0
23	1,0	1,635	0,485	-	-	94-100	120	-	25,0
прототип	1,0	10,1	-	2,711 фенол	-	76-82	30	-	25,0

Примечание: в примерах 1, 5-22 в качестве многоатомного спирта использовали этиленгликоль, в примере 2 - диэтиленгликоль, в примере 3 - глицерин, в примере 4 - триэтаноламин.

Таблица 2

Состав и свойства связующего

№ примера	Химический состав связующего, мас. %				Условная вязкость связующего, с
	вода	азот	фенол	формальдегид	
1	26,5	2,67	отс.	0,10	38
2	26,0	2,90	отс.	0,08	44
3	28,6	2,57	отс.	0,05	42
4	28,2	3,63	отс.	0,03	48
5	24,8	2,73	отс.	0,03	52
6	28,4	2,47	отс.	0,27	39
7	26,7	2,78	отс.	0,12	47
8	25,7	2,48	отс.	0,08	52
9	20,7	2,78	отс.	0,03	65
10	27,4	2,85	отс.	0,35	68
11	22,8	2,75	отс.	0,03	37
12	21,8	2,37	отс.	0,10	35
13	26,4	2,67	отс.	0,48	61
14	26,7	2,71	отс.	0,07	97
15	27,1	2,74	отс.	0,25	56
16	26,8	2,65	отс.	0,63	44
17	14,5	2,65	отс.	0,08	114
18	36,2	2,63	отс.	0,09	31
19	28,1	2,74	отс.	0,10	64
20	25,4	2,51	отс.	0,08	37
21	29,1	2,92	отс.	0,07	112
22	19,4	2,51	отс.	0,06	34
23 прототип	17,0	7,90	0,80	2,00	50

Таблица 3

Физико-механические показатели связующего

№ примера	Газопроницаемость, условные единицы	Прочность на растяжение через 30 с нагрева, МПа		Прочность на растяжение через 60 с нагрева, МПа	
		в "горячем" состоянии	в "холодном" состоянии	в "горячем" состоянии	в "холодном" состоянии
1	118	0,43	3,45	1,25	3,65
2	114	0,41	3,44	1,34	3,62
3	108	0,54	3,27	1,57	3,48
4	104	0,64	3,45	1,67	3,61
5	110	0,31	3,21	0,62	3,35
6	118	0,45	3,15	0,64	3,31
7	102	0,65	3,24	0,91	3,27
8	95	0,34	3,16	0,72	3,45
9	94	0,27	3,05	0,61	3,10
10	90	0,65	3,35	1,28	3,40
11	126	0,34	3,27	0,47	3,35
12	124	0,45	3,15	0,97	3,25
13	104	0,64	3,35	0,75	3,42
14	87	0,94	2,87	1,47	3,02
15	104	0,47	3,21	0,94	3,22
16	110	1,28	2,784	1,54	2,97
17	83	1,47	2,95	2,05	3,10
18	131	0,35	3,05	0,74	3,37
19	107	1,47	2,87	1,74	3,05
20	92	1,54	2,65	2,04	2,80
21	137	0,43	3,47	1,03	3,51
22	65	0,39	3,24	0,82	3,25
23 прототип	92	0,40	3,3	0,8	3,4

ВУ 14722 С1 2011.08.30

Пример 4 выполнен аналогично условиям примера 1. Отличие состоит в том, что мольное соотношение карбамида, формальдегида, фурфуролового спирта, дифенилолпропана и триэтаноламина составляет 1:5,8:1,75:0,85:0,70. Получение олигомера проводят при температуре 80-110 °С. Расход фурфуролового спирта на стадии модификации связующего составляет 14 % от массы охлажденного олигомера. Получают 1030 г связующего, содержащего 28,2 % воды, 3,63 % азота и 0,03 % свободного формальдегида. Свободный фенол в связующем отсутствует. Вязкость связующего составляет 48 с по вискозиметру ВЗ-246. Газопроницаемость песчано-смоляной смеси составляет 104 условные единицы. Прочность образцов-восьмерок на растяжение в "горячем" состоянии составляет 0,64 и 1,67 МПа при времени выдержки 30 и 60 с соответственно. В "холодном" состоянии прочность на растяжение составляет 3,45 и 3,61 МПа соответственно.

Примеры 5-8 выполнены аналогично условиям примера 1, но при граничных значениях соотношения компонентов на стадии получения олигомера.

Примеры 9-12 выполнены аналогично условиям примера 1, но при запредельных значениях соотношения компонентов на стадии получения олигомера.

Примеры 13-16 выполнены аналогично условиям примера 1. Отличие состоит в иных температуре и времени стадии получения олигомера.

Примеры 17-18 выполнены аналогично условиям примера 1, но при ином давлении на стадии вакуумирования олигомера.

Примеры 19-22 выполнены аналогично условиям примера 1, но при ином количестве фурфуролового спирта, вводимого на стадии модификации олигомера.

Пример 23 выполнен по условиям прототипа.

Условия получения связующего приведены в табл. 1, состав и свойства связующего - в табл. 2, а физико-механические показатели связующего - в табл. 3.

Реализация изобретения позволяет получить связующее, не содержащее свободного фенола, снизить содержание формальдегида в связующем до 0,03-0,10 %, т.е. в 20-60 раз, уменьшить содержание азота с 7,9 до 2,6-2,9 %, что значительно расширяет область применения связующего.

Использование изобретения возможно на предприятиях, имеющих литейное производство: Минском моторном заводе, Минском тракторном заводе, Минском заводе отопительного оборудования.

Источники информации:

1. Патент РФ 2048951. Способ получения карбамидофуранового связующего для изготовления литейных стержней по нагреваемой оснастке // Бюл. № 33. - 1995.

2. Патент РФ 2044590. Карбамидофенолофурановое связующее для изготовления литейных стержней в нагреваемой оснастке // Бюл. № 27. - 1995 (прототип).