

高水分呋喃树脂的合成

邱文革¹, 李传强¹, 白广梅¹, 王睿颖¹, 宋秀庆²

(1. 北京工业大学 环境与能源工程学院, 北京 100124; 2. 北京工业大学 生命科学与生物工程学院, 北京 100124)

摘 要: 研究了脲醛改性呋喃树脂合成过程中反应温度、甲醛与尿素的物质的量之比、pH 值、加料方式及改性剂等对产品性能的影响, 给出了合成高水分呋喃树脂的较佳工艺条件. 通过工艺控制和添加改性剂, 制得了树脂砂黏结强度为 2.28 MPa, 水的质量分数为 18.9%, 游离甲醛的质量分数为 0.23%, 黏度(20℃)为 31 mPa·s, 外观为棕红色透明液体的呋喃树脂.

关键词: 呋喃树脂; 铸造; 游离甲醛

中图分类号: TQ 433

文献标识码: A

文章编号: 0254-0037(2009)06-0800-05

呋喃树脂是含有呋喃环类聚合物的总称, 具有耐高温性能好、透气性强、黏结强度高、溃散性好、树脂砂的再生回用性好等特点, 在铸造行业得到广泛应用^[1-3]. 常用的呋喃树脂主要有脲醛改性呋喃树脂(UF/FA)、酚醛改性呋喃树脂(PF/FA)和脲酚改性呋喃树脂(UF/PF/FA)等^[4]. 一般呋喃树脂中水的质量分数在 5% 以下, 黏结强度在 1.7 MPa 以上^[5]. 尽管呋喃树脂在铸造领域得到广泛应用, 但仍存在游离甲醛含量高, 污染环境; 固化速度比热芯盒、冷芯盒树脂慢, 脱模时间长; 树脂价格相对较高等缺陷. 近年来关于呋喃树脂制备工艺改进的文献见诸报道^[6-8], 通过改进工艺条件和添加适当助剂, 不仅可以提高呋喃树脂的黏结强度, 降低游离甲醛质量分数, 而且可以加快固化速度, 增强韧性等. 本文旨在在不牺牲呋喃树脂黏结强度和使用性能的前提下, 增大树脂中水的质量分数, 从而较大幅度降低其成本. 作者着重研究了呋喃树脂制备过程中反应温度、甲醛与尿素的物质的量之比、pH 值、加料方式及改性剂等对产品性能的影响, 给出了制备高水分呋喃树脂的较佳工艺条件.

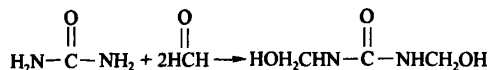
1 实验部分

1.1 原料

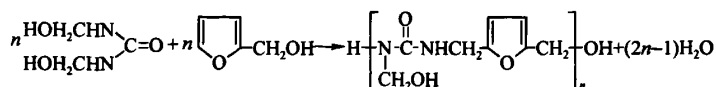
实验所用试剂: 尿素、甲醛(37%)、间苯二酚、三聚氰胺、聚乙二醇 400 均为市售分析纯试剂, 未做任何处理. 糠醇和固化剂为工业品. 硅烷偶联剂 KH550 亦为工业品, 测定强度前加入树脂中, 用量为树脂质量的 0.1%; 强度测试所用标准砂为通辽大林型砂有限公司生产.

1.2 呋喃树脂合成原理

脲醛改性呋喃树脂的制备工艺通常可分为 2 步^[9]. 第 1 步是脲醛缩合, 即尿素和甲醛溶液在弱碱性条件下缩合生成二羟甲基脲等. 方程式为



第 2 步是树脂合成阶段, 即第 1 阶段生成的脲醛缩合产物在酸性条件下与糠醇缩合制得呋喃树脂, 反应的主方程式为



1.3 呋喃树脂的合成工艺

在带有搅拌器、冷凝器和温度计的三口烧瓶中,按比例加入甲醛、尿素。用氢氧化钠溶液调节 pH = 9.0~9.5,开动搅拌并加热。当温度达到 70℃ 时保温反应 40~60 min;加入第 2 批尿素,继续反应 40~60 min;加入第 3 批尿素,继续反应 40~60 min;向反应体系中加入第 1 批糠醇,减压脱去适量水;调节体系 pH 至 4.0~4.5,升温至 90~95℃,保温反应 40 min;加入捕醛剂,同时加入第 2 批糠醇,反应 40 min;加入第 3 批糠醇,冷却至 60℃ 以下时,调体系 pH 值为 7.0~7.5;反应结束。工艺流程如图 1 所示。

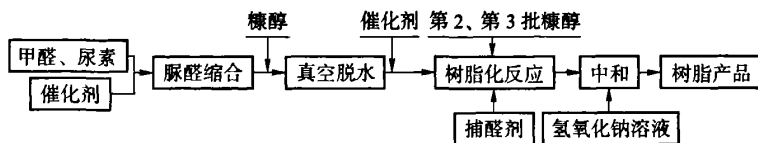


图 1 呋喃树脂的合成工艺流程

Fig. 1 The process diagram of the preparation of furan resin

1.4 树脂性能测试方法

呋喃树脂的黏度测定按照 JB/T 7527—94 执行^[10],所用仪器为 NDJ-79 旋转黏度计。水分测定采用 Mettler Toledo DL31 水分测定仪测定;树脂中游离甲醛质量分数采用“氯化铵法”测定;树脂砂黏结强度测试参照 JB/T 7527—94 执行,树脂用量为型砂质量的 1%,所用仪器为 SWY 液压万能强度试验机(无锡市三峰仪器设备有限公司)。测试结果见表 1。

表 1 呋喃树脂样品的性能

Table 1 The performance of furan resin samples

性能	批号 A	批号 B
外观	棕红色透明液体	棕红色透明液体
$w(\text{N})/\%$	5.88	5.75
$w(\text{H}_2\text{O})/\%$	17.8	18.9
$w(\text{CH}_2\text{O})/\%$	0.21	0.23
黏度(20℃)/(Pa·s)	36	31
强度(24 h)/MPa	1.97	2.28
有效期/月	>3	>3

2 结果与讨论

2.1 影响脲醛缩合的因素

2.1.1 反应温度的影响

温度是影响树脂合成反应的重要因素之一,不仅影响缩聚反应进行的程度,而且影响生成高分子树脂的微观结构。由于脲醛缩合为放热反应,如果在这一阶段反应温度过高,将导致初期尿素和甲醛反应剧烈,生成较多三羟甲基脲,甚至四羟甲基脲及羟甲基之间的缩合物——亚甲基醚键,而后者进一步脱去一分子甲醛生成亚甲基的速度很慢,从而影响树脂固化时的交联程度,降低黏结强度。另外,反应温度过高还会导致树脂产品外观浑浊。相反,如果在较低温度下进行脲醛缩合,虽然也可制得透明的树脂,但由于

反应不完全,树脂黏结强度较差(<1.2 MPa).作者探索了多个温度区间($65\sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $70\sim 75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $75\sim 78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $80\sim 84\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $85\sim 88\text{ }^{\circ}\text{C}$)的脲醛缩合反应,发现脲醛缩合阶段温度控制在 $70\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为宜.

2.1.2 甲醛与尿素的物质的量之比的影响

呋喃树脂的性能和甲醛与尿素物质的量之比 n_F/n_U (F表示甲醛;U表示尿素)有着密切关系. n_F/n_U 越高,树脂的黏结强度越大.因为甲醛量增加,树脂中游离羟甲基较多,黏附力和内聚力增大.但若 n_F/n_U 过高,将使体系中三羟甲基脲和四羟甲基脲量增大,导致与糠醇的缩合反应复杂化.同时,树脂中游离甲醛含量过高,严重污染环境.根据经验作者选取 n_F/n_U 为2.0,在工艺上采取尿素分批加入,这样反应初期摩尔比明显提高,有利于二羟甲基脲的生成,使反应完全,达到降低游离甲醛含量,提高树脂储存稳定性的目的.

2.1.3 pH值的影响

尿素的羟甲基化反应速度取决于pH值,在 $\text{pH}=5\sim 8$ 范围内有一最低值,pH值升高或降低,羟甲基化反应速度均提高,而且在 $\text{pH}>7.5$ 时,不发生亚甲基化反应.控制尿素与甲醛在弱碱性条件下反应,主要生成一、二、三羟甲基脲.羟甲基基团的引入将降低氨基基团剩余氢原子进一步加成和缩合反应的能力^[11].在实验过程中发现随着反应进行,体系pH值不断降低,原因可能有2方面:1)甲醛在碱性条件下发生Cannizzaro歧化反应,生成甲酸;2)尿素发生羟甲基化,碱性减弱.在pH值小于7时,羟甲基与尿素间可缩合生成亚甲基键、二亚甲基醚键或缩合成环状产物等.因此,在脲醛缩合反应过程中,补加适量碱液,有利于甲醛与尿素的进一步加成,抑制缩合.

2.2 影响树脂化的因素

2.2.1 pH值的影响

树脂化阶段的反应较复杂,除糠醇与羟甲基脲间的缩聚反应外,糠醇分子和羟甲基脲类自身之间也会发生缩聚.另外,糠醇可与剩余甲醛反应生成2,5-二羟甲基呋喃,它是一种促硬剂,对呋喃树脂初始强度的提高效果显著^[8].上述反应均为酸催化、放热反应,如体系pH值偏低,树脂中糠醇缩聚物含量增加,产品黏度高,控制不当甚至会生成凝胶物;pH值偏高,则反应缓慢,而且二羟甲基脲缩聚物含量较多.实验发现pH值调至5.0时,反应产物的强度不大,而且树脂放置后出现混浊.当pH值控制在 $4.0\sim 4.5$ 时,产物长时间放置(3个月)仍澄清透明.不同pH值下的反应结果如表2所示.

表2 pH值对呋喃树脂性能的影响

Table 2 The effect of pH values to the performance of furan resin

pH值	反应时间/min	黏度($20\text{ }^{\circ}\text{C}$)/(mPa·s)	抗拉强度/MPa	$w(\text{H}_2\text{O})/\%$
3.5~4.0	100	89	1.4	17.0
4.0~4.5	100	34	20.7	18.1
4.8~5.3	100	31	1.2	17.9

2.2.2 温度的影响

在树脂化阶段,缩聚反应温度宜控制在 $88\sim 95\text{ }^{\circ}\text{C}$.在这个温度范围里,糠醇能和羟甲基脲类产物发生缩聚,同时,糠醇分子和二羟甲基脲分子自身间的缩聚可控.如果在 $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上反应,则可能导致缩聚过度,树脂黏度增大.

2.2.3 加料方式的影响

糠醇自缩聚是一个放热反应,如果糠醇一次性加入,往往导致反应体系难以控制.出于安全性考虑,树脂化阶段糠醇应分批加入,一方面可控制糠醇与羟甲基脲缩聚产物的分子量大小,使产物的分子量分布较宽,满足初始强度和后期强度的要求;另一方面,改变各批糠醇加入量,可以在一定程度上调节最终产品的黏度.

2.3 树脂中游离甲醛的控制

降低游离甲醛的方法有多种,如降低甲醛与尿素的物质的量之比,但如前所述,此法是有限度的.另

外,采用多次加入尿素的工艺也可一定程度地降低甲醛含量,但这样做的结果导致工艺复杂化。在树脂中添加甲醛捕捉剂和树脂改性剂是降低游离甲醛含量、改进树脂性能的有效途径。本文探索了间苯二酚、聚乙二醇、三聚氰胺等添加剂对呋喃树脂性能及游离甲醛含量的影响。Ashland 公司专利报道^[3],在呋喃树脂中添加适量间苯二酚等改性剂,可加快树脂硬化速度和提高拉伸强度。实验结果(见表 3)表明,在呋喃树脂合成过程中添加少量间苯二酚可有效降低树脂中的游离甲醛含量,随间苯二酚用量增加,树脂中游离甲醛含量也进一步降低。同时,树脂强度也有所提高。

三聚氰胺可与甲醛反应生成羟甲基三聚氰胺,因而具有降低甲醛含量的作用。从图 2 可以看出,随着三聚氰胺加入量增多,树脂中游离甲醛含量也随之降低。由于三聚氰胺价格较贵,添加量不宜过大。另外,三聚氰胺为多官能度化合物,它的加入对树脂黏结强度也有一定贡献。

表 3 间苯二酚添加量对呋喃树脂中游离甲醛质量分数及强度的影响

Table 3 The effect of the addition amount of resorcin to the mass fraction of free formaldehyde and tensile strength of furan resin

$w(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2)/\%$	抗拉强度/MPa	$w(\text{CH}_2\text{O})/\%$
0	1.25	1.16
0.3	1.68	0.56
0.6	20.5	0.21
1.2	18.9	0.20

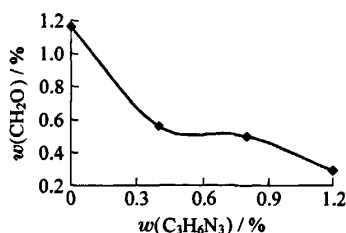


图 2 三聚氰胺加入量对树脂中游离甲醛质量分数的影响

Fig.2 The effect of the addition amount of trimeric cyanamide to the content of free formaldehyde of furan resin

聚乙二醇分子中活泼的羟基可与甲醛反应,也常作为捕醛剂使用。在呋喃树脂合成过程中添加质量分数为 1.2% 的聚乙二醇,可使游离甲醛质量分数从 1.16% 降低到 0.41%,但继续增加聚乙二醇用量,游离甲醛质量分数降低不明显。

上述结果表明,间苯二酚、聚乙二醇、三聚氰胺 3 种改性剂均可有效地降低树脂中的游离甲醛含量,且对树脂黏结强度有一定贡献,其中间苯二酚的降醛效果最好。

3 结束语

作者研究了呋喃树脂制备过程中反应温度、甲醛与尿素的物质的量之比、pH 值、加料方式及改性剂等对产品性能的影响,并给出了制备高水分呋喃树脂的较佳工艺条件。甲醛与尿素的物质的量之比为 2.0;加料方式采用分步加料;脲醛缩合阶段适宜温度为 70~80℃,树脂化阶段适宜温度为 88~95℃;脲醛缩合阶段 pH=9.0~9.5,树脂化阶段 pH=4.0~4.5;改性剂间苯二酚效果最好,添加量以 0.5%~0.6% 为宜。所得呋喃树脂产品黏结强度大于 2.0 MPa,水的质量分数高于 16%,游离甲醛的质量分数低于 0.3%,外观为棕红色透明液体。这种高水分呋喃树脂制备工艺能在不牺牲呋喃树脂黏结强度和使用性能的前提下较大幅度降低其成本。

参考文献:

- [1] LASZLO-HEDVIG Z, SZESZTAY M. Furan resins (2-furfuryl alcohol based)[C]//SALAMONO J C. Polymeric Materials Encyclopedia. New York: CRC Press, 1996, 4: 2691-2695.
 - [2] MCKILLIP W J. Chemistry of furan polymers[C]//ACS Symposium Series 385. Washington DC: American Chemical Society, 1989: 408-423.
 - [3] CHANG K K. Furan no-bake foundry binders and their use: WO, 2001/81024 A1[P]. 2001-11-01.
 - [4] 李宗猛. 酸促硬呋喃树脂砂固化反应原理及其应用[D]. 武汉: 华中理工大学材料学院, 1995.
- LI Zong-meng. Hardening mechanism of furan resin sand catalyzed with acids and its application[D]. Wuhan: College of Material Science, Huazhong University of Technology, 1995. (in Chinese)

- [5] 江国栋, 马荣华, 肖毅. 铸钢用酸固化呋喃树脂与酯固化碱性酚醛树脂的技术经济性对比[J]. 铸造技术, 2004, 25(3): 180-181, 186.
- JIANG Guo-dong, MA Rong-hua, XIAO Yi. Comparison between no-baking furan resin and basic phenolic resin used in casting steel[J]. Foundry Technology, 2004, 25(3): 180-181, 186. (in Chinese)
- [6] 李宽义, 曾雯娟. 一种两步法合成脲醛改型呋喃树脂的方法: 中国, 1854168[P]. 2006-11-01.
- [7] 姜世深. 高强度铸造用呋喃树脂及其制作工艺: 中国, 1552540[P]. 2004-12-08.
- [8] SAWA M. Furan formaldehyde resin composition for casting mold manufacture, contains specific amount of urea and has preset pH at specific temperature: WO, 2006/014017-A1[P]. 2006-02-09.
- [9] 张端庆. 铸造树脂[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1989.
- [10] 吴霖秀, 王芝芳, 冯秀清, 等. JB/T 7527—94 铸造用自硬呋喃树脂性能测定方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1994.
- [11] 李东光. 脲醛树脂胶黏剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.

Synthesis of Furan Resin With High Water Content

QIU Wen-ge¹, LI Chuan-qiang¹, BAI Guang-mei¹, WANG Rui-ying¹, SONG Xiu-qing²

(1. College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;

2. College of Life Science and Bioengineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: The influencing factors in the course of synthesis of furan resin modified by urea-formaldehyde resin, such as reaction temperatures, molar ratio of formaldehyde and urea, pH values, charging ways and the addition of modifying agents, have been studied. Meanwhile, a more proper processing condition of synthesis of furan resin with high water content has been found. The furan resin product is a brown transparent liquid, which has the performance: tensile strength 2.28 MPa, mass fraction of water 18.9%, mass fraction of free formaldehyde 0.23%, viscosity (20 ℃) 31 mPa·s.

Key words: furan resin; foundry; free formaldehyde

(责任编辑 梁 洁)