

聚酯废弃物改性植物油沥青粘结剂的红外研究

郑玉婴, 王灿耀, 吴章宏, 董美斌, 张 星

福州大学化学化工学院, 福建 福州 350002

摘要 采用蒸馏厂的下脚料——各种植物油沥青(棉油沥青、豆油沥青、混合油沥青)为主要原料,用聚酯废弃物为改性剂,经裂解、酯化等工艺制备成三种铸造用植物油沥青粘结剂(MB)。同时采用红外光谱和热重分析等手段对该三种粘结剂的基团结构,性能与固化机理进行探索,并与合脂粘结剂比较。结果表明:改性粘结剂的主要成分与合脂粘结剂大致相同,且具有更高的干拉强度、更慢的发气速度等优异性能,达到甚至超过合脂粘结剂的性能,可用于I级型芯砂的粘结,而且成本低廉。

主题词 铸造用粘结剂; 植物油沥青; 聚酯废弃物; 酯化法

中图分类号: O435 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)07-1221-05

引言

我国自改革开放以来,大量引进酚醛、呋喃、尿脞等冷固树脂类作铸造用粘结剂。但是,树脂类粘结剂价格十分昂贵,因此油类粘结剂特别是合脂油渐渐取而代之^[1],用作II级以下型芯砂的粘结。近年来石蜡价格上涨,各肥皂厂基本不使用以石蜡为原料的高级脂肪,合脂油也随之消失,取而代之是植物油沥青粘结剂^[2,3]。目前,这种植物油沥青全国总量超过2万t,大部分烧掉,一半左右用于铸造用粘结剂,其干拉强度不高,一般在1.2~1.8 MPa,制芯工艺性差,只能作为II级以下泥芯。本文以这些植物油沥青为主要原材料,经聚酯废弃物改性,制备能满足用户要求的新型高强度铸造用粘结剂,其质量达到企业标准中规定的指标要求,其性能达到或超过价格昂贵的桐油,可用作I级型芯砂的粘结。该粘结剂发气成份经色-质谱分析,结果表明符合环保要求;经福建省科技信息研究所联机查新,本产品的成功研发填补了国内外同类产品的空白,并具有明显的经济、社会和环保效益。

1 实验部分

1.1 实验主要原料

棉油沥青、豆油沥青、混合油沥青三种下脚料经红外光谱和酸值测试确定均含有一COOH。酯化剂代用品聚酯废弃物(如饮料瓶)在高温下裂解及水解,由于它含有一OH,因

此可起酯化剂作用。

1.2 合成方法

将上述含有一COOH的下脚料与含有一OH的聚酯废弃物在高温和催化剂ZnO存在下发生脱水缩合反应,可得到三种性能相似的植物油粘结剂:聚酯废弃物改性铸造用棉籽油沥青粘结剂(MB1)、聚酯废弃物改性铸造用豆油沥青粘结剂(MB2)和聚酯废弃物改性铸造用混合油沥青粘结剂(MB3),其改性工艺路线如图1。

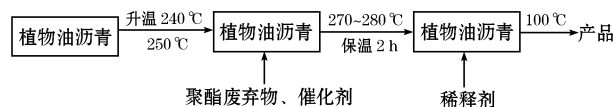


Fig. 1 Treatment technics of plant oil pitches

1.3 红外光谱分析

用Perkin-Elmer Spectrum 2000傅里叶变换红外光谱仪测试,采用KBr压片法。

1.4 热重分析

采用美国DuPont SDT Q600型量热计测试。测试升温范围:室温~600 °C;升温速度:20 °C·min⁻¹;N₂保护,100 mL·min⁻¹。

1.5 色-质谱联用法分析

应用美国产Varian 3700-finnigan MAT 8230 GC/MS/DS质谱仪对本粘结剂模拟发气成分进行分析。

1.6 粘结剂的性能测试

按GB 12216—90铸造用合脂粘结剂方法测试样品的粘度值,按GB 12216—90铸造用合脂粘结剂方法测试样品的

收稿日期:2005-06-06, 修订日期:2005-08-28

基金项目:福建省计划委员会项目(闽计高技[2002]161),福建省自然科学基金(E0410013)和福建省科技计划重点项目(2004H015)资助

作者简介:郑玉婴,女,1959年生,福州大学化学化工学院教授,博士

干拉强度。

2 结果与讨论

2.1 型芯砂的干拉强度与烘干温度和发气量的关系

每种粘结剂都有其合适的烘干温度范围。烘干温度也是影响干拉强度的重要因素,烘干温度范围越大,干拉强度就越有保证。烘干温度又与发气量关系密切,这三者的关系对于指导实际应用有至关重要的参考价值,实验数据见表 1。

从表 1 可知:(1)改性粘结剂 MB1, MB2 和 MB3 的干拉

强度比植物油沥青粘结剂高,这是由于改性植物油粘结剂在高温下部分非共轭双键发生共轭化,然后与双键发生聚合作用,聚合和部分双键被氧化形成的氧桥使稠度增加,并且在氧化不足之处有—OH 产生,与—COOH 酯化,使产品的干拉强度进一步得到提高。(2)两者的干拉强度和发气总量都随温度的升高而降低,最佳烘干温度为 220~230 °C。改性粘结剂的烘干温度范围宽(200~270 °C),为了得到最低的发气量,改性粘结剂可以在较高的温度下烘干,仍保持有实用的干拉强度和较高的表面稳定性,而植物油沥青粘结剂在 250 °C 时就烧枯了,表面稳定性差,失去了应用价值。

Table 1 The values of drying temperature, dry tensile strength and total gas yield of treated binders and primal binders

| | | 烘干温度/°C | | | | | | |
|--------|----------------------------|----------------------------|------|------|------|------|------|------|
| | | 200 | 220 | 230 | 240 | 260 | 280 | |
| A | MB1 | 干拉强度/MPa | 2.50 | 3.00 | 3.05 | 2.90 | 2.56 | 2.00 |
| | | 发气总量/(mL·g ⁻¹) | 13.2 | 11.0 | 10.5 | 10.0 | 7.0 | 6.9 |
| | MB2 | 干拉强度/MPa | 2.58 | 3.13 | 3.13 | 2.95 | 2.73 | 2.10 |
| | | 发气总量/(mL·g ⁻¹) | 13.0 | 10.8 | 10.5 | 9.40 | 7.5 | 6.6 |
| | MB3 | 干拉强度/MPa | 2.58 | 3.10 | 3.15 | 2.98 | 2.68 | 2.00 |
| | | 发气总量/(mL·g ⁻¹) | 13.2 | 11.3 | 10.5 | 10.0 | 7.1 | 6.8 |
| 棉籽油沥青 | 干拉强度/MPa | 1.41 | 1.61 | 1.79 | 1.53 | 1.24 | 1.15 | |
| | 发气总量/(mL·g ⁻¹) | 13.7 | 11.0 | 10.9 | 10.4 | 9.8 | 9.4 | |
| B 豆油沥青 | 干拉强度/MPa | 1.45 | 1.65 | 1.80 | 1.54 | 1.33 | 1.15 | |
| | 发气总量/(mL·g ⁻¹) | 13.8 | 11.0 | 10.4 | 9.8 | 9.3 | 9.2 | |
| 混合油沥青 | 干拉强度/MPa | 1.35 | 1.55 | 1.77 | 1.51 | 1.20 | 1.05 | |
| | 发气总量/(mL·g ⁻¹) | 13.8 | 11.2 | 10.5 | 10.0 | 9.8 | 9.2 | |

A: 聚酯废弃物改性系列植物油沥青粘结剂; B: 植物油沥青粘结剂

附:(1)配砂:标准砂 2 000 g,粘结剂 3%(wt);(2)发气总量:用型砂测量发气总量仪测试

2.2 粘结剂砂的发气量和发气速度

图 2 为改性前后粘结剂砂在 230 °C 下的发气量与发气速度,从图中可以看出,MB3 粘结剂砂的发气量大约为 10 mL·g⁻¹,与混合油沥青粘结剂砂的发气量相当,但发气速度较慢,约 15 s 后才开始发气,30 s 时达到峰值,而植物油沥青粘结剂砂是 6 s 时开始发气,20 s 时达到峰值。这说明经聚酯废弃物改性植物油沥青粘结剂砂的发气速度慢,对于防止产生侵入性气孔是十分有利的。

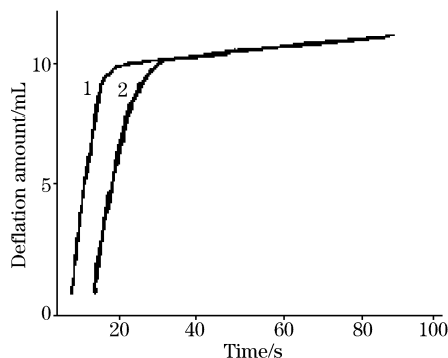


Fig. 2 The curve of total gas yield versus time of treated and untreated plant oil pitch binders

1: Mixed plant oil pitch binders; 2: MB3

2.3 粘结剂的红外光谱分析

由于下脚料和聚酯废弃物合成的粘结剂成份复杂,其完整结构难以用元素分析、核磁共振、质谱分析等手段进行测试,因而我们主要以红外光谱法对常规的合脂油粘结剂及聚酯废弃物改性植物油沥青粘结剂中有机化合物基团进行系统研究,结果如图 3 所示。从图中可以看到以上 MB1, MB2 和 MB3 三种粘结剂的主要成分跟合脂粘结剂的大致相同^[4-7]:(1)3 400, 1 745, 1 130~1 270 cm⁻¹的吸收峰表明有—OH 与 C=O 的存在;(2)1 250, 900~1 100 cm⁻¹的吸收峰说明 C—O—C 的存在;(3)2 850~2 930 cm⁻¹吸收峰为 C—H 伸缩振动,1 377~1 462 cm⁻¹的箭式弯曲振动说明有 CH₃ 和 CH₂ 存在。与合脂油粘结剂不同的是在 731 cm⁻¹处,MB1, MB2 和 MB3 出现中强的吸收峰,说明了(CH₂)_n 链的存在(n>4)。

从图 3 可看到将粘结剂烘干后 2 850~2 930 cm⁻¹, 731 cm⁻¹处吸收峰的强度得到增强,而 3 400 cm⁻¹处的吸收峰变弱甚至消失,这是由于高温下双键被氧化从而使 C—H 的数目增多,同时加聚和缩聚反应使分子链中(CH₂)_n 的 n 值增大,而—OH 随酯化反应的进行而减少或消失。

2.4 粘结剂的热重分析

图 4 为改性粘结剂 MB1, MB2 和 MB3 与合脂粘结剂的热失重曲线与失重速率变化曲线;由图 4 看出,MB1, MB2

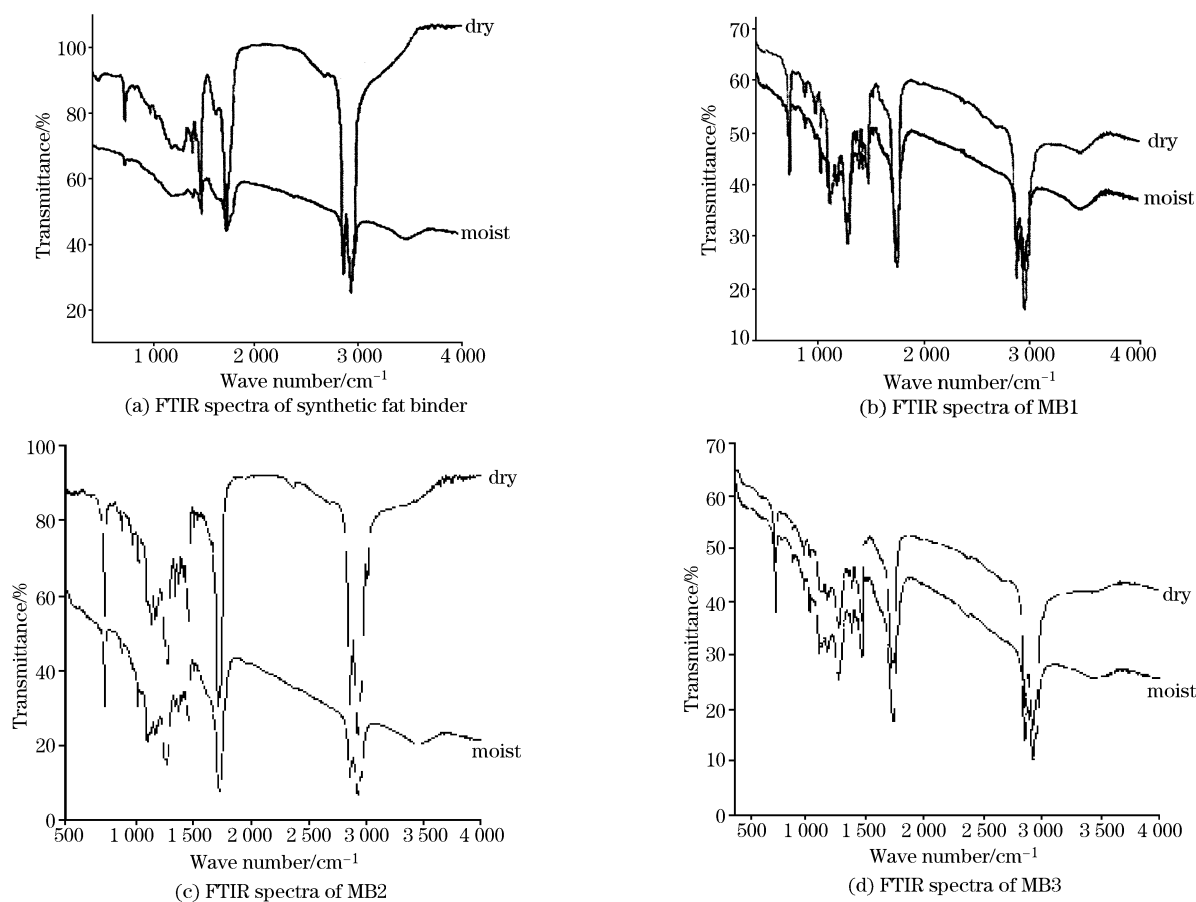


Fig. 3 FTIR spectra of several binders

和 MB3 的裂解起始分解温度、达到最大失重率时的温度和最大失重率都相差不大,说明这几种试样中的主体构成是很相近的。其主要化学成分是 C, H, O 三种元素,属于易燃类的有机化合物,在一定的高温作用下便分解燃烧,生成 CO, CO₂ 和 H₂ 等气体,剩下是少量残渣和灰分,但起始分解温度都比合脂粘结剂的高,热稳定性比合脂粘结剂的好。合脂粘结剂在 80~250 °C 处出现第一次失重,失重率为 28.44%,这可能是由于失去其所含的晶格水所致。

2.5 几种粘结剂的主要性能

Table 2 The main properties of various plant oil pitch binders

| 测试项目 | 本产品(MB3) | 植物油沥青粘结剂 | 合脂油粘结剂 | 桐油粘结剂 |
|------------------------------|----------|----------|---------|---------|
| 干拉强度/MPa | 3.15 | 1.55 | 1.70 | 2.85 |
| 粘度值/30 °C N-6 s | 202 | 482 | 80~120 | |
| 烘干温度范围/°C | 200~280 | 220~250 | 200~230 | 200~250 |
| 比强度/MPa · 1(%) ⁻¹ | 0.92 | 0.80 | 0.85 | 0.89 |
| 溃散性(600 °C时残留干拉强度)/MPa | 0 | 0.01 | 0.04 | 0 |

福建省科技信息研究所查新结果表明,以植物油沥青为原料,聚酯废弃物为酯化剂,经过酯化工艺合成铸造用粘结剂的研究国内外未见报道,属国内外首创。本产品的主要技术指标达到国际领先水平,而且成本十分低廉,可替代价格

由表 2 数据可以看出,聚酯废弃物改性铸造用植物油沥青粘结剂的综合性能优于植物油沥青粘结剂、合脂油粘结剂和桐油粘结剂三种粘结剂的综合性能。而且,应用于造芯时不需加附加物,节省了造芯成本,工艺过程简便,而桐油粘结剂、合脂油粘结剂和植物油沥青粘结剂混砂时需加入糊精、陶土等。经福建省分析测试中心采用气质联用分析计算机质谱联机测试,本产品裂解气体的主要成分不属于我国接触的 56 种常见毒物,因此不会对铸造个人的健康造成伤害。

昂贵的桐油,具有显著的经济和环保效益。

本成果已申请中华人民共和国发明专利,申请号为 200410060629.1。

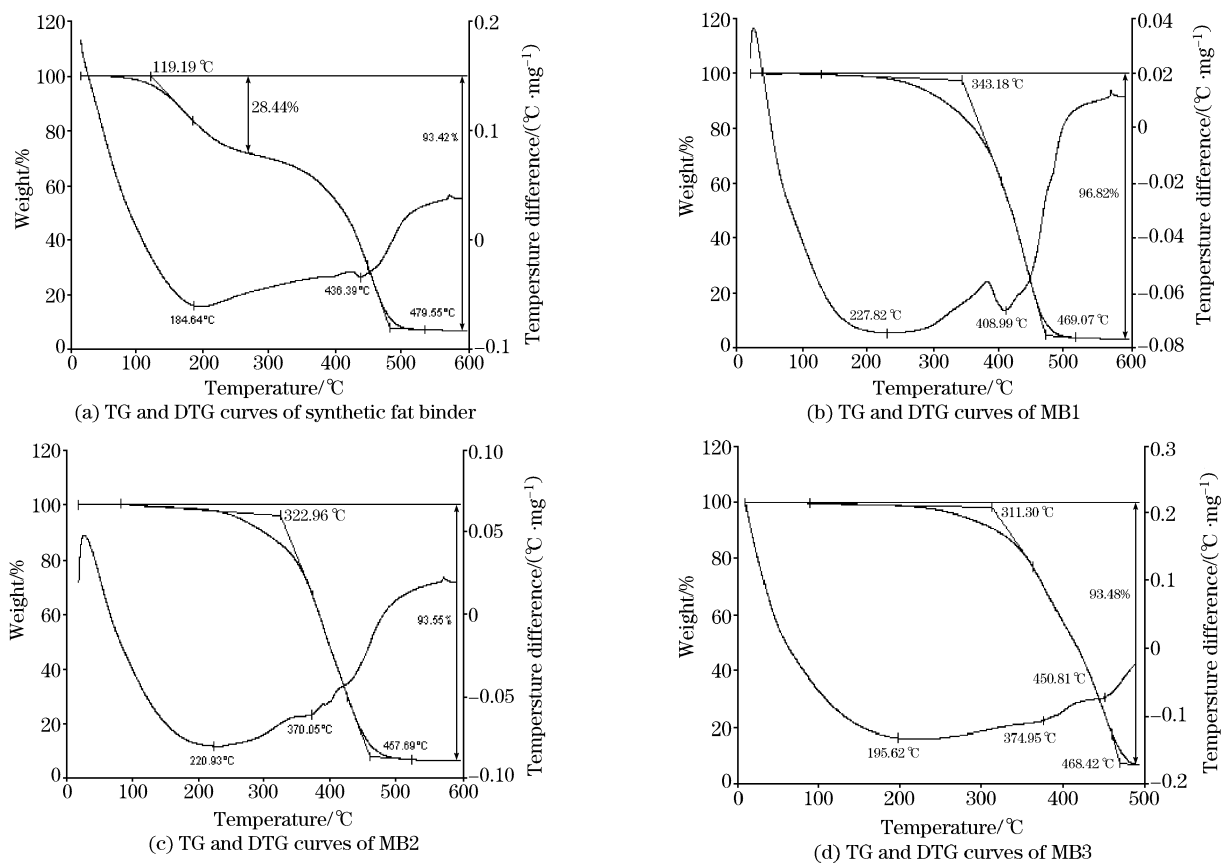


Fig. 4 TG and DTG curves of several binders

3 结束语

(1) 红外光谱和热重表征说明了经聚酯废弃物改性的植物油粘结剂与合脂粘结剂具有相近的主要成分, 改性粘结剂

MB1, MB2 和 MB3 的干拉强度比未改性的植物油沥青粘结剂高, 发气速度也较之慢。

(2) 本产品的综合技术指标均超过同类产品植物油沥青粘结剂的各项指标, 可代替价格昂贵的桐油粘结剂用于 I 级型芯砂的粘结, 具有显著的经济、社会和环保效益。

参 考 文 献

- [1] DENG Ai-min, MU Rui, LI Cheng-wu, et al(邓爱民, 穆 锐, 李成吾, 等). Journal of Shenyang Institute of Technology(沈阳工学院学报), 1998, 17(4): 58.
- [2] LI Zhong-cong, LU Yi-cai, WU Zhang-hong(李忠聪, 卢移才, 吴章宏). Foundry Technology(铸造技术), 2000, (5): 8.
- [3] LIN Li-ying, WU Zhang-hong(林丽英, 吴章宏). Journal of Fuzhou University(Natural Science)(福州大学学报·自然科学版), 1995, 23(5): 95.
- [4] ZHENG Yu-ying, FU Ming-lian, CAI Wei-long, et al(郑玉婴, 傅明连, 蔡伟龙, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(4): 418.
- [5] ZHENG Yu-ying, CAI Wei-long, FU Ming-lian, et al(郑玉婴, 蔡伟龙, 傅明连, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(12): 1533.
- [6] YAO Jie, XU Xin-wu, FENG Yu-ying(姚 杰, 徐信武, 冯玉英). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(1): 58.
- [7] WANG Shao-ling, LU Wen-guan, LIU Hong-wen, et al(王少玲, 卢文贯, 刘宏文, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(1): 54.

FTIR Research on the Modification of Plant Oil Pitch Binders by Polyester Waste

ZHENG Yu-ying, WANG Can-yao, WU Zhang-hong, DONG Mei-bin, ZHANG Xing
College of Chemistry and Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China

Abstract Various plant oil pitches (cottonseed pitch, bean oil pitch, and mixed plant oil pitch) were used to prepare the plant oil pitch binders for casting. They were treated by polyester waste and processed by several technics such as esterifying. In the mean time, FTIR and TG were adopted to learn the structure, property, and sclerous mechanism of the binders. From the comparison with synthetic fat binder, the authors can see that the treated binders have similar components. They also have many excellent properties such as higher dry tensile strength and slower deflation velocity, which equal to or even exceed the properties of synthetic fat binder. Therefore, the treated binders, which were cheaper, can be used to make class I mold and core binders.

Keywords Binders for casting; Plant oil pitches; Polyester waste; Esterifying method

(Received Jun. 6, 2005; accepted Aug. 28, 2005)