

文章编号: 1004-0609(1999)03-0541-05

聚氨酯砂改性工艺研究^①

魏尊杰 曾 岗 安阁英

(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘 要: 采用红外光谱技术研究了聚氨酯砂的固化反应机理, 通过向聚氨酯砂中加入呋喃树脂砂进行改性处理, 并采用热失重及扫描电子显微分析技术研究了聚氨酯砂的改性机理。结果表明, 聚氨酯砂中加入呋喃树脂砂以后, 由于在高温下树脂膜分解速度下降, 高温强度得到提高。呋喃树脂砂合适加入量为 10%, 改性聚氨酯砂具有良好的综合性能。

关键词: 聚氨酯; 改性; 高温抗压强度

中图分类号: TG221.1

文献标识码: A

大型铝合金薄壁类件整体铸造时, 要求型芯具有良好的溃散性; 同时由于铝合金液充型时间长, 型芯受合金液热作用时间长, 如果型芯高温强度过低(高温残留强度过低), 将会导致产生冲砂或型芯表面破坏, 最终影响铸件表面粗糙度, 甚至产生报废, 因此又要求型芯具有一定的高温强度。因此研制开发具有合适高温强度及溃散性的自硬树脂砂, 对于推广应用大型薄壁件整体铸造技术具有重要的意义。目前国内外应用最多的自硬砂是呋喃树脂自硬砂^[1], 磷酸硬化呋喃树脂砂具有较高的强度, 但铸件易产生铸造缺陷。文献[2]对呋喃树脂硬化过程中呋喃环反应行为进行了研究, 文献[3]研究了添加剂对呋喃树脂砂溃散性的影响, 得到了一些有益的结果; 文献[4]通过模拟及实验给出了砂芯烧透层厚度计算公式, 并据此对中空型芯技术进行了研究; Richard 等人对石英砂表面进行酸处理, 明显提高了呋喃树脂砂的强度[5]; 美国 Ashland 公司开发的聚氨酯自硬砂, 常温强度及可使用时间与脱模时间之比高^[6,7], 具有反应滞后的特点(型芯砂混好后一定时间才开始硬化), 在可使用时间内流动性好^[7]。该树脂砂的缺点是高温强度低^[6]。

目前在生产中应用的自硬树脂砂不适合生产高质量的大型薄壁铝合金复杂构件。

本文采用红外光谱技术研究聚氨酯砂的硬化反应机理, 对聚氨酯砂进行改性实验研究, 适当提高其高温强度, 以满足大型薄壁铝合金件整体铸造生产需要。

1 聚氨酯固化反应机理

由于聚氨酯树脂成分复杂, 目前对聚氨酯树脂的组成及固化反应机理还缺乏研究, 不利于聚氨酯树脂砂性能的进一步改善及应用。

在树脂合成过程中, 生成的各种官能团和反应链节在红外光谱图中有很好的分辨^[8], 通过测定树脂及反应产物的红外光谱, 可以分析其固化反应机理。

图1是聚氨酯树脂组份I的红外光谱图。在 3400 cm^{-1} 和 1620 cm^{-1} 处同时出现吸收光率较强的谱带, 其中 3400 cm^{-1} 处谱带为 >C—N—H 中 N—H 的伸缩振动吸收; 在 1620 cm^{-1} 处为 >C—N—H 中的 C—N 伸缩振动吸收。 2900 cm^{-1} 处出现吸收光率低于 3400 cm^{-1} 和 1620 cm^{-1} 的宽谱带为苯环结构中的 —OH

① 收稿日期: 1998-11-13; 修回日期: 1999-03-02

魏尊杰(1965-), 男, 副教授, 博士

伸缩振动吸收, 因此可以确定聚氨酯树脂组份 I 中含有的主要基团为 $>C-N-H$ 亚氨类中的 $-N-H$ 和 $-C-N$ 基团以及苯环结构中的 $-OH$ 基团。

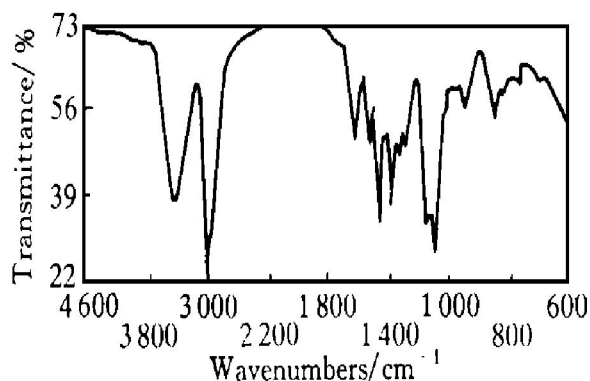


图1 组分 I 红外光谱

Fig. 1 Infrared light spectrum of constituents I

图2是聚氨酯树脂组份 II 的红外光谱图。3460 cm^{-1} 处出现宽谱带, 为 $-N-H$ 基伸缩振动吸收, 2270 cm^{-1} 处出现宽谱带, 为 $R-N-C=O$ 中的 $-N-C=O$ 伸缩振动吸收, 因此可以确定聚氨酯树脂组份 II 中含有的主要基团为 $-N-H$, $C=O$, 及 $-N-C=O$ 基团。

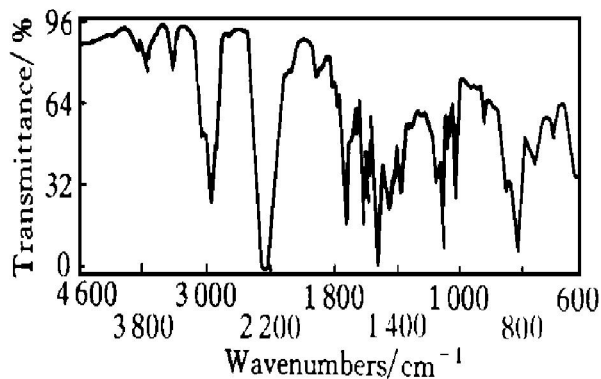


图2 组分 II 红外光谱

Fig. 2 Infrared light spectrum of constituents II

图3、图4分别为聚氨酯树脂反应开始及反应结束时的红外光谱图。比较上述光谱图可以看到, 树脂组份 I 光谱图中的 $-N-H$ 和 $-C-N$ 伸缩振动吸收光率完全没有变化; 而树脂组份 II 中 $-N-H$ 在反应过程谱图中伸缩振动吸收和树脂组份 I 光谱图中的 $-N-H$ 伸缩振动吸收光率重合, 表明 $-N-H$ 基没有参与反

应, 为固化剂中的基团。树脂组份 I 中 $-OH$ 基团和树脂组份 II 中 $-N-C=O$ 基团的吸收光率逐渐增加, 而树脂组份 II 中 $-C=O$ 基的吸收光率逐渐减弱, 证明了树脂组份 I 中的 $-OH$ 基团和树脂组份 II 中的 $-N-C=O$ 基团反应生成含有 $-C=O$ 基的苯基酯类。

根据上述分析, 可以确定聚氨酯树脂固化反应机理如下:

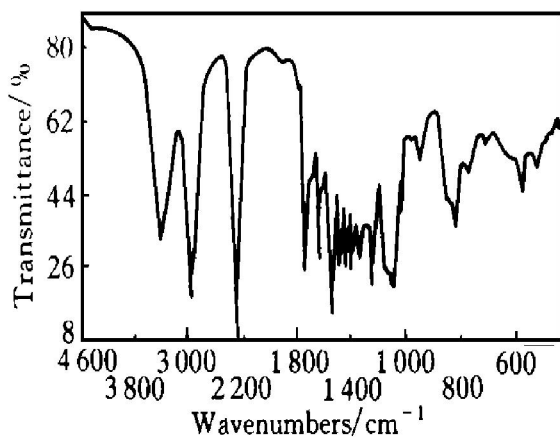
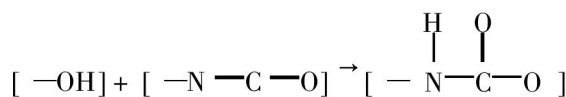


图3 固化初期红外光谱

Fig. 3 Infrared light spectrum when the solidification reaction begins

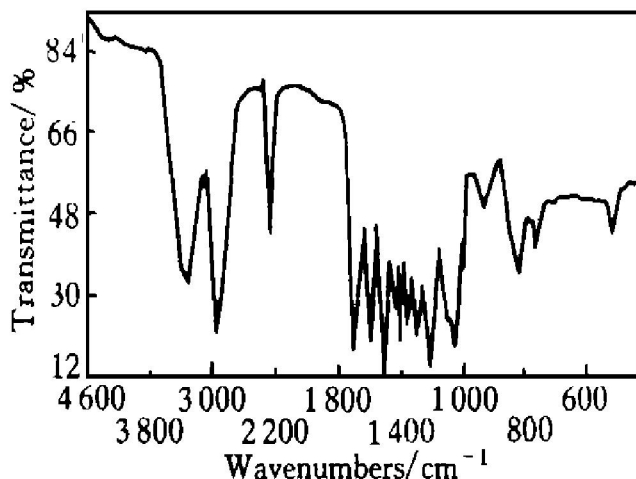


图4 固化终期红外光谱

Fig. 4 Infrared light spectrum when the solidification reaction being ended

2 聚氨酯砂改性研究

2.1 实验方法

聚氨酯砂高温强度低, 需要进行改性处

理, 提高其高温强度。考虑到呋喃树脂高温强度高, 本文研究中将一定比例的呋喃树脂砂加入到聚氨酯砂中, 提高其高温强度。由于呋喃树脂与聚氨酯不能互溶, 且所用的固化剂(催化剂)不属同类, 无法将两种树脂混合使用, 研究中首先将一定比例的聚氨酯、呋喃树脂及各自的固化剂(催化剂)分别与原砂混合均匀, 然后再将一定比例的呋喃树脂砂与聚氨酯砂混合均匀, 采用模板法制成标准试样。

试样在炉中加热时, 表面及内部无法同时均匀加热, 试样表层由于加热温度高, 其高温残留强度已经很低, 而内部加热温度低, 强度还很高。为此本文提出试样表层热失率概念, 用于反映试样表层高温强度变化, 其测量方法如下:

测量标准砂芯试样质量 m , 将试样在高温炉中放置一定时间后取出立即放在滚筛中滚动 1 min, 测量残留试样质量 m_r , 则热失率按下式计算:

$$\lambda = (m - m_r) / m \times 100\%$$

试样热失率越小, 表明试样表层高温强度越高。

2.2 呋喃树脂对聚氨酯砂性能影响

图 5 是不同加热条件下试样的热失率实验结果。随呋喃树脂砂加入量增加, 试样的热失率明显降低, 表明聚氨酯砂的高温强度得到提

高。

图 6 是树脂的热失重(TG)曲线。聚氨酯树脂开始失重温度为 68 °C, 随温度升高, 聚氨酯树脂热分解残留质量迅速下降, 当加热到 600 °C 时, 聚氨酯树脂残留量为零, 聚氨酯树脂全部分解完毕; 呋喃树脂开始失重温度为 56 °C, 低于聚氨酯树脂, 但是随温度升高, 呋喃树脂分解速度明显低于聚氨酯树脂, 加热到 600 °C 时, 呋喃树脂分解残留量为 44%, 加热到 700 °C 时, 残留量为 24%, 仍然有一部分呋喃树脂没有分解。聚氨酯砂中加入一定比例的呋喃树脂砂以后, 导致树脂分解速度下降, 从而相应地提高了树脂砂的高温强度。

试样断口扫描电镜研究表明, 在相同的加热及冷却条件下, 改性聚氨酯砂试样砂粒之间的残留树脂“联接桥”明显比聚氨酯砂试样中的“联接桥”数量多且粗大。图 7 是聚氨酯砂及改性聚氨酯砂试样在 500 °C 加热 3 min 空冷后典型断口扫描电镜照片。从图中可见, 改性聚氨酯砂试样砂粒之间的树脂“联接桥”明显比聚氨酯砂试样中的“联接桥”粗大, 表明树脂分解残留量增加。

图 8 是呋喃树脂砂加入量对聚氨酯砂常温抗压强度影响的实验结果。随呋喃树脂砂加入量增加, 改性聚氨酯砂常温强度下降。

上述实验结果及分析表明, 聚氨酯砂中加

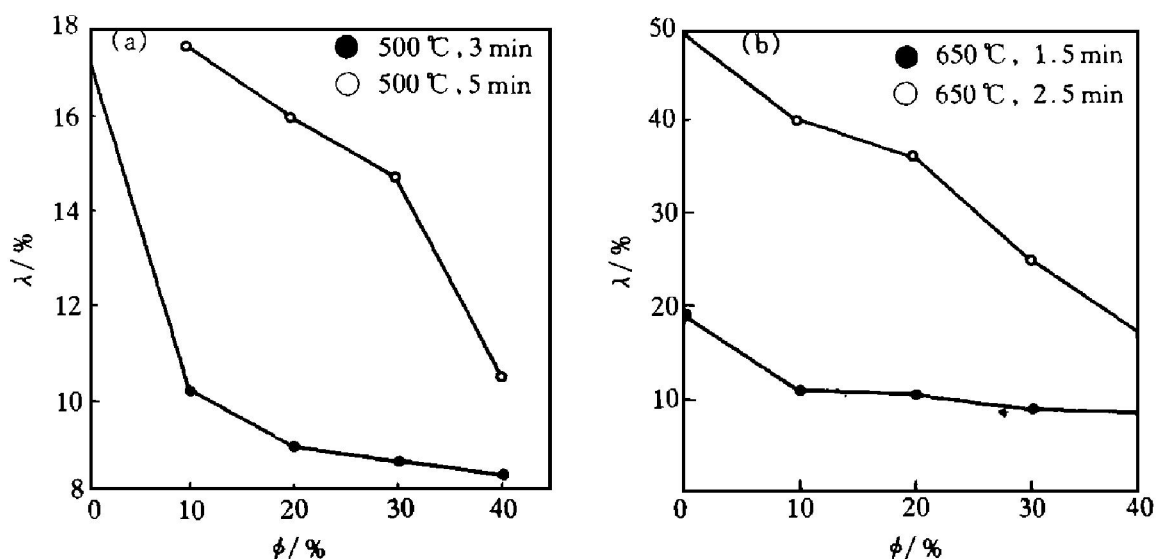


图 5 呋喃树脂砂加入量对热失率影响

Fig. 5 Effect of the addition of furan resin sand on the thermal weight loss rate

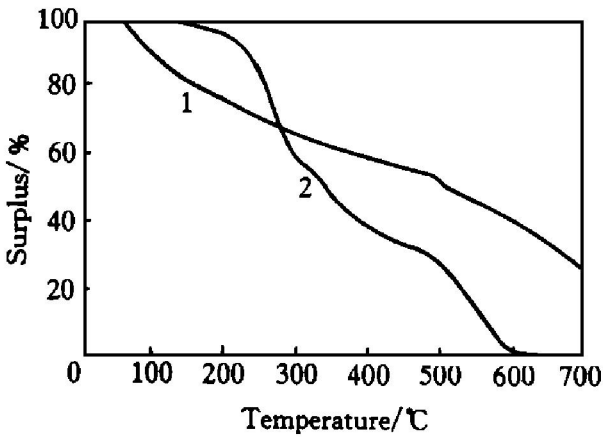


图 6 不同树脂热失重(TG) 曲线

Fig. 6 The TG curves of different resins

1—Furan resin; 2—Polyurethane resin

入一定量的呋喃树脂砂以后，其高温强度明显提高。但是随呋喃树脂砂加入量增加，改性树脂砂的常温强度亦明显降低，且制样后脱模时间增加，因此综合考虑，呋喃树脂加入量不宜过多，根据大量实验结果，确定聚氨酯砂与呋喃树脂砂合适比例为 9: 1，其中聚氨酯和呋喃树脂分别占各自砂质量的 0. 7% ~ 0. 8% 和 1. 0% ~ 1. 5% 。

表 1 是改性聚氨酯砂性能。从表中数据可以看到，改性聚氨酯砂具有合适的高温强度及良好的综合性能。硬化特性研究表明，改性聚

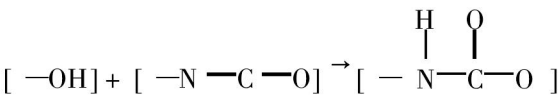
氨酯砂强度增长速度很快，制芯后约 30 min，其强度即达到 0. 7 MPa，可以进行搬运等操作。

表 1 改性聚氨酯砂性能

Table 1 Properties of modified polyurethane sand(650 ℃, 2. 5 min)			
Thermogravimetric ratio/ %		Room-temperature strength/ MPa	Surface stability/ %
40		4. 3	91. 8
Available time/ min	Gas forming property/(mL·g ⁻¹)	Flow-ability	Stripping time
4~ 6	6. 6	better	shorter

3 结论

(1) 聚氨酯树脂固化反应机理如下:



(2) 聚氨酯砂中加入一定量的呋喃树脂砂以后，树脂砂热失率降低，高温强度得到改善，聚氨酯砂与呋喃树脂砂合适比例为 9: 1，该树脂砂可使用时间为 4~ 6 min，硬化 30min 后即可进行搬运等操作。

(3) 聚氨酯砂中加入一定量的呋喃树脂砂

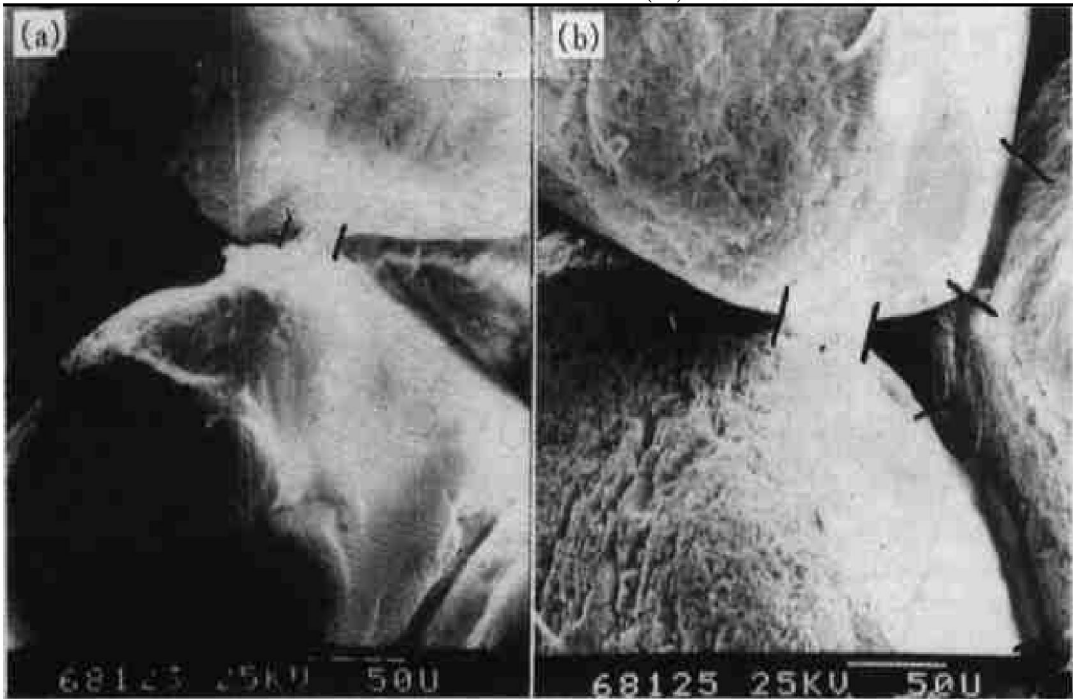


图 7 树脂砂试样断口 SEM 照片(500 ℃, 3 min)

Fig. 7 SEM Photographs of fracture of resin sand sample(500 ℃, 3 min)

(a)—Polyurethane resin sand sample; (b)—Modified polyurethane resin sand sample

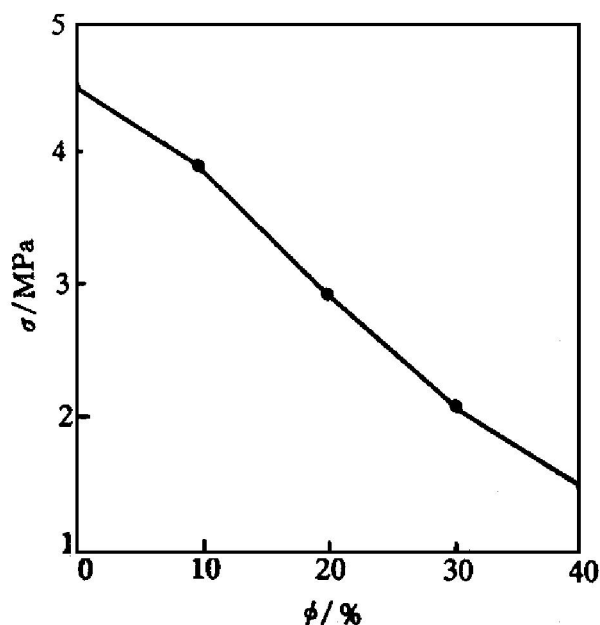


图8 呋喃树脂砂加入量对常温抗压强度影响

Fig. 8 Effect of addition of furan resin sand on room-temperature compression strength

以后, 由于其热分解速度低于聚氨酯砂, 在一定加热条件下, 树脂砂中的残留树脂膜“联接桥”数量增加, 从而提高了树脂砂的高温强度。

REFERENCES

- 1 Busby A D. The Foundryman, 1993, 86(8): 319~323.
- 2 Li Zongmeng(李宗锰) and Pan Zhenhua(潘振华). Foundry(铸造), 1997, (7): 12~15.
- 3 Ling Hongjiang(凌宏江) and Dai Xuqi(戴绪琦). Special Casting and Nonferrous Alloys (特种铸造及有色合金), 1995, (2): 12~15.
- 4 Meng Shuangfen(孟爽芬) and Sun Zhiwei(孙志伟). Foundry(铸造), 1992, (11): 1~6.
- 5 Richardd S and Mattheew B. J Foundry Technology, 1995, 169(3504): 122~124.
- 6 Busby A D. J Foundry Technology, 1994, 168(3497): 388~393.
- 7 Jiang Chaoshi(江朝士). Foundry Technology(铸造技术), 1995, (4): 3~6.
- 8 Lin Shang'an(林尚安) and Lu Yun(陆耘). Macromolecular Chemistry (高分子化学). Beijing: Science Press, 1982.

Modifying technology of polyurethane resin sand

Wei Zunjie, Zeng Gang, An Geying

School of Materials Science and Engineering

Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China

Abstract: The solidifying reaction of the polyurethane resin was studied by means of infrared light spectrum. The furan resin sand was added into the polyurethane resin sand to increase its high-temperature compression strength, the modified mechanism of polyurethane resin sand was studied by using thermogravimetry and scanning electron microscopy. As the decomposition rate of the resin film which covered the sand was decreased, the high-temperature compression strength of polyurethane resin sand was increased when the furan resin sand was added into. The optimum addition of furan resin sand was 10%, and the combination property of modified polyurethane resin sand was better.

Key words: polyurethane resin; modification; high-temperature compression strength

(编辑 何学锋)