

新型铸造用淀粉/膨润土复合粘结剂的红外研究

程雷, 陈玉琳, 郑玉婴*

福州大学化学化工学院, 福建 福州 350002

摘要 以木薯淀粉为主要原料, 自行研制的有机膨润土为改性剂, 经过熔融和溶液插层等工艺制备木薯淀粉/膨润土复合粘结剂。采用 FTIR 和 XRD 手段表征及力学性能测试。结果表明, PVA 插层改性后的有机膨润土的层间距大于有机膨润土的层间距大于 Na 基膨润土的层间距, 膨润土的层间距越大, 越有利于淀粉与膨润土的插层反应, 得到的复合粘结剂的干强度也越高。该复合粘结剂具有粘结强度高、抗吸潮性好, 且成本低、工艺简单和环境友好。

关键词 木薯淀粉; 膨润土; 铸造用粘结剂

中图分类号: O433 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)02-0355-03

引言

铸造工业是我国国民经济中的一个重要产业, 粘结剂及其使用技术则是影响砂型铸造生产环境和铸型性能的主要因素, 所以研制新型无毒无污染, 综合性能优良的铸造粘结剂及其造型、制芯工艺势在必行^[1,2]。淀粉是一种天然多糖高聚物, 是由葡萄糖失水缩合而成的高分子化合物, 是重要的绿色化学品而且资源丰富, 成本低, 使用方便, 以淀粉为主的粘结剂研究具有非常重要的意义。已经有不少学者在这方面做了研究^[3-5], 但是采用有机膨润土改性淀粉制备淀粉/膨润土复合粘结剂并应用于型芯砂的粘结尚未见报道。

1 实验部分

1.1 原料

木薯淀粉(福州衡胜淀粉厂); 十六烷基三甲基溴化铵(国药集团化学试剂有限公司); 聚乙烯醇(PVA)(福建维尼纶厂, 17-99 牌号); 盐酸(上海试剂四厂昆山分厂)。

1.2 有机膨润土的制备

取钠基膨润土干粉 5.000 g 放入三口烧瓶中, 加入一定量的蒸馏水搅拌均匀, 用 HCl 调 pH 7~8 后, 快速搅拌。称取一定量的十六烷基三甲基溴化铵放入烧杯中, 量取蒸馏水快速搅拌, 直至将其充分溶解。将烧杯中的溶液倒入烧瓶中对应的温度下反应一段时间后, 将反应后的土浆从烧瓶中倒

出, 减压抽滤, 用蒸馏水洗涤, 所得滤饼在 80~105 °C 下烘干, 粉碎, 过筛, 得到白色有机膨润土粉末。

1.3 PVA 改性有机膨润土

将上述有机膨润土粉末加计量水, 边搅拌边逐步加入已预先加温熔解(浓度为 10% 的 PVA 溶液)的助插层剂, 继续不断搅拌, 搅拌反应时间为 1~3 h, 将制得物静置备用。

1.4 木薯淀粉的制备

将木薯淀粉分散于冷水中, 在搅拌条件下, 逐步加热到 75~85 °C 时, 淀粉变为糊化淀粉粘液。

1.5 淀粉/膨润土复合粘结剂混砂工艺

原砂 + 复合粘结剂 $\xrightarrow[\text{干混 } 3\sim 5 \text{ min}]{\text{混砂机}}$ + 水(含硼砂) $\xrightarrow[\text{5}\sim 8 \text{ min}]{\text{湿混}}$ 出砂

出砂后立即测定芯砂的湿强度、破碎指数, 流动性等。并制备若干个标准“8”字试样, 在指定温度烘烤保温一定时间后, 出炉冷却进行干拉强度、吸潮性的检测。

1.6 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。

1.7 X射线衍射分析

用日本理学 D/max-3C 型 X 射线衍射仪连续记谱进行扫描, Cu 靶, K α 辐射源, 管电压 40 kV, 电流 20 mA。

1.8 粘结剂的性能测试

按 GB12216-90 铸造用合脂粘结剂方法测试样品的干拉强度。

收稿日期: 2007-10-06, 修订日期: 2008-01-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(20772016), 福建省科技计划重大专项专题项目(2007HZ0001-2)和福建省自然科学基金计划项目(E0710010)资助

作者简介: 程雷, 女, 1981 年生, 福州大学化学化工学院博士研究生 e-mail: yz Zheng @fzu.edu.cn *通讯联系人

2 结果与讨论

2.1 有机膨润土的红外光谱分析

图 1 为钠基膨润土和有机膨润土的红外光谱图。从图 1 可以看出, 在 $2\ 849\sim 2\ 921\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 467\ \text{cm}^{-1}$ 附近处出现了 C—H 伸缩和弯曲振动特征吸收峰; 在 $673\sim 764\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现了多个 —CH₂— 振动特征吸收峰^[6-9], 表明有机阳离子已经进入了膨润土的层间结构中。在 Na 基膨润土的红外光谱中 $3\ 450\ \text{cm}^{-1}$ 处有缔合 —OH 强的吸收峰, 这是膨润土层间吸附水的表现; 在 $3\ 618\ \text{cm}^{-1}$ 处有振动吸收峰, 这是膨润土晶格中含有结晶水的反映。而用十六烷基三甲基溴化铵制备的有机膨润土, 在 $3\ 450\ \text{cm}^{-1}$ 附近的振动吸收峰有所减弱说明层间吸附水有失去; 在 $3\ 618\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰依然存在, 说明晶格中的水分并没有完全失去。

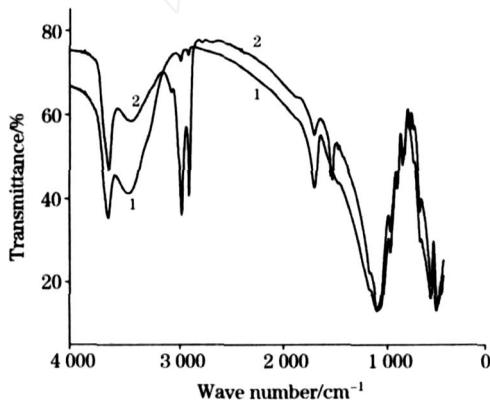


Fig 1 FTIR spectra of Na-bentonite (1) and organic-bentonite (2)

2.2 有机膨润土的 X 射线衍射分析

图 2 为钠基膨润土和有机膨润土的 X 射线衍射图。由图 2 可以看出, 有机化反应后的膨润土 (001) 网面衍射角向小角方向偏移, 钠基膨润土和有机膨润土分别在 $2\theta = 6.0$ 和 $2\theta = 4.59$ 位置出现强的衍射峰。用 Bragg 方程 $2d\sin\theta = \lambda$, 由 2θ 计算出两种膨润土样品的层间距, 钠基膨润土的 $d(001) = 1.472\ 58\ \text{nm}$, 而有机膨润土的 $d(001) = 1.923\ 662\ \text{nm}$ 。有

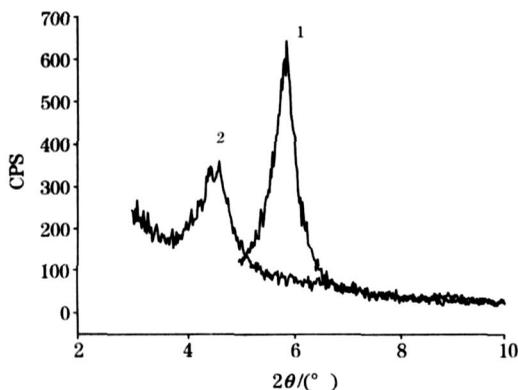


Fig 2 X-ray diffraction diagram of Na-bentonite (1) and organic-bentonite (2)

机改性后的膨润土层间距较钠基膨润土有所增大, 说明十六烷基三甲基溴化铵已经插入膨润土的片层结构中。

2.3 PVA 插层改性有机膨润土的 X 射线衍射分析

PVA 插层改性后的有机膨润土及有机膨润土的 X 射线衍射 (XRD) 分析如图 3。由图 3 可见, 与 PVA 反应后的有机膨润土 (001) 网面衍射角向小角方向偏移, 改性后的有机膨润土和有机膨润土分别在 $2\theta = 4.37$ 和 $2\theta = 4.59$ 位置出现强的衍射峰。用 Bragg 方程 $2d\sin\theta = \lambda$, 由 2θ 计算出两种膨润土样品的层间距, PVA 反应后的有机膨润土的 $d(001) = 2.021\ 42\ \text{nm}$, 有机膨润土 $d(001) = 1.923\ 662\ \text{nm}$ 。与 PVA 反应后的有机膨润土较有机膨润土的层间距有所增大, 说明 PVA 进入膨润土的片层结构。其原因可能是, PVA 的侧链羟基通过氢键的方式与硅氧键合, 强烈的作用力使得 PVA 进入土层, 使得片层间距变大。

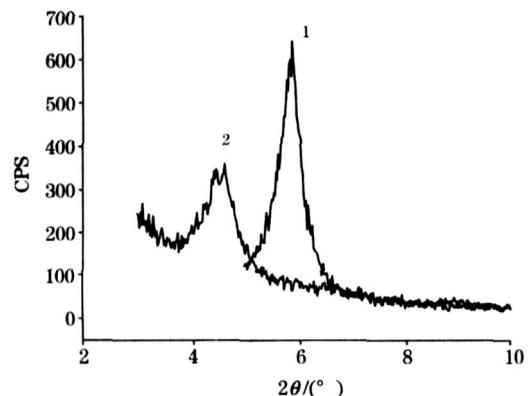


Fig 3 X-ray diffraction diagram of improved organic-bentonite (1) and organic-bentonite (2)

2.4 淀粉/膨润土复合粘结剂的主要性能

淀粉/膨润土复合粘结剂的性能见表 1。由表 1 可以看出, 随着有机膨润土含量的提高, 干强度下降而工艺性能提高。这是由于有机膨润土的加入影响了淀粉膜的完整性, 导致强度有所下降, 但幅度不会大; 同时可能由于有机膨润土的团聚而引起应力集中, 而使干拉强度下降。随有机膨润土含量的提高, 有机部分增加, 增韧作用也越明显。当二者配比为 7:3 和 6:4 时, 其有机长链较多, 增韧作用较明显, 因此流动性更好, 容易造型。

Table 1 Technological performance of wet state of both materials

| 湿态的 - 淀粉与湿态改性有机膨润土复合比例 | 干拉强度 / MPa | 吸潮后干拉强度 / MPa | 流动性、粘模性的评价 |
|------------------------|------------|---------------|------------|
| 9:1 | 2.52 | 0.41 | 较好 稍有粘模 |
| 8:2 | 2.45 | 0.38 | 较好 稍有粘模 |
| 7:3 | 2.18 | 0.35 | 流动性好 不粘模 |
| 6:4 | 1.85 | 0.30 | 流动性好 不粘模 |

注: 工艺条件: 标准砂 2 kg; 粘结剂 3% (占砂量); 淀粉: 有机膨润土 = 7:3; 烘干温度 180 °C; 保温时间 45 min

2.5 粘结剂的加入量对干拉强度的影响

粘结剂的加入量对干拉强度的影响见表 2。从表 2 可见,随着粘结剂加入量的增加,干强度相应提高。在实际生产中,粘结剂的加入量控制在 2.5%~3%,即可符合生产要

求,但总水分要控制在砂量的 10%。

3 结 论

(1) 采用自己制备的 -木薯淀粉与有机膨润土的复合比例为 9:1 至 6:4 时,淀粉/膨润土复合粘结剂具有优良的干拉强度、抗吸潮性和工艺性能,能满足实际应用的要求。

(2) 湿法和干法两种工艺制备的淀粉/膨润土复合粘结剂均可作为铸造用粘结剂。湿法工艺制备芯砂的干拉强度略优于干法制备的干拉强度。

(3) 采用有机膨润土改性淀粉,制备淀粉/膨润土复合粘结剂并应用于芯砂的粘结尚未见报道(专利申请号:200610135331.1)。

Table 2 Relation between the added content of compound powder and dry tensile strength

| 粘结剂总加入量/ % | 干拉强度/ MPa |
|------------|-----------|
| 2 | 1.2~1.4 |
| 2.5 | 1.8~2.1 |
| 3 | 2.1~2.3 |
| 4 | 2.6~2.8 |

注: -淀粉与粉状改性有机膨润土比为 8:2,另加桐油和柴油(桐油:柴油=1:1)占砂量 0.5%,其他工艺条件同表 1。

参 考 文 献

- [1] SHEN Guo-peng, LIU Jia-yong, ZHANG Liu-qin(沈国鹏,刘家永,张留钦). China Foundry Machinery & Technology(中国铸造装备与技术), 2003, (4): 13.
- [2] YU Wen-bin, CHENG Nan-pu, GAN Bing-tai, et al(于文斌,程南璞,甘秉太,等). Foundry(铸造), 2006, 55(1): 73.
- [3] ZHANG Hui, JIANG Wen-yong, HAN Hong-guang(张辉,姜文勇,韩红光). Applied Energy Technology(应用能源技术), 2000, (3): 10.
- [4] QIAO Xiu-ying, ZHOU Wei, SUN Kang, et al(乔秀颖,周维,孙康,等). Polymeric Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程), 2005, 21(3): 201.
- [5] HUANG Ming-fu, YU Jiu-fu, MA Xiao-fei(黄明福,于九阜,马晓飞). Petrochemical Technology(石油化工), 2004, 33(7): 662.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] YAO Jie, XU Xin-wu, FENG Yu-ying, et al(姚杰,徐信武,冯玉英,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(1): 58.
- [9] WANG Shao-ling, LU Wen-guan, LIU Hong-wen, et al(王少玲,卢文贵,刘宏文,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(1): 54.

FTIR Research on New Kind of Tapioca Starch/ Bentonite Composite Casting Binder

CHENG Lei, CHEN Yu-lin, ZHENG Yu-ying*

College of Chemistry and Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China

Abstract Tapioca starch was used as the main material and self-developed organic-bentonite used as the modifier to make tapioca starch/bentonite composite binder by melting and solution intercalation technologies. The binder was characterized by means of FTIR, XRD and mechanical performance test. The results showed that the interlamellar spacing of improved organic bentonite was larger than that of organic bentonite and Na-bentonite, and the more the interlayer spacing of bentonite, the more advantageous the binder to the intercalation reaction between starch and bentonite, leading to higher dry tensile strength. The nanometer composite binder also features high bond strength, good humidity resistance, low costs and simple process, and is environment-friendly.

Keywords Tapioca starch; Bentonite; Casting binder

* Corresponding author

(Received Oct. 6, 2007; accepted Jan. 12, 2008)