

生物基冷芯盒树脂的合成与性能

胡红飞 谢晖 林晓 卢亚俊 张明

(南京工业大学化工学院)

摘要 以苯酚、多聚甲醛、甲醇及松香为原料,醋酸锌为催化剂,采用一步法合成了生物基冷芯盒树脂。通过对产物的折光率、粘度、容纳度、强度等检测,研究了酚醛的摩尔比、反应温度、甲醇添加量、催化剂和松香的用量对产物性能的影响。结果表明,生物基冷芯盒树脂的适宜合成条件:苯酚与多聚甲醛摩尔比为 1:1.6,反应温度为 110℃,催化剂用量为 0.2%,松香加入量为 3%。通过红外光谱、分子质量分布、强度和热重等数据分析,发现添加了生物基冷芯盒树脂的树脂砂的抗拉强度显著提高,在热稳定性、发气量、透气性方面也有适当改善。

关键词 生物基;冷芯盒树脂;合成;性能

中图分类号 TG221;TG242.7

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2022.05.006

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Synthesis and Properties of Bio-based Cold Box Resin

Hu Hongfei, Xie Hui, Lin Xiao, Lu Yajun, Zhang Ming

(College of Chemical Engineering, Nanjing Technology University)

Abstract: The bio-based cold box resin was synthesized by a one-step method with rosin, phenol, methanol and paraformaldehyde as raw materials, zinc acetate as a catalyst. The effects of the molar ratio of phenolic aldehyde, the reaction temperature, the amount of catalyst and rosin dosage on the performance of the products were investigated by testing the refractive index, viscosity, accommodation, and intensity of the product. The results indicate that the suitable synthesis conditions for the bio-based cold box resin are presented as follows: the molar ratio of phenol to paraformaldehyde of 1:1.6, the reaction temperature of 110℃, the amount of catalyst of 0.2%, and the addition of rosin of 3%. Through the analysis of infrared, molecular mass distribution, strength and thermogravimetric data, the tensile strength of resin sand with bio-based cold core box resin addition is significantly increased with a proper improvement in thermal stability, gas evolution and breathability.

Key Words: Bio-based, Cold Box Resin, Synthesis, Property

收稿日期:2021-07-11;修改稿收到日期:2021-11-18

第一作者简介:胡红飞,男,1995年出生,硕士研究生,南京(210009),E-mail:1442375011@qq.com

通信作者:谢晖,男,1970年出生,教授,南京(210009),E-mail:xiehui@njtech.edu.cn

林晓,男,1962年出生,教授,南京(210009),E-mail:linx@njtech.edu.cn

引用格式:胡红飞,谢晖,林晓,等.生物基冷芯盒树脂的合成与性能[J].特种铸造及有色合金,2022,42(5):554-558.

HU H F, XIE H, LIN X, et al. Synthesis and properties of bio-based cold box resin[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2022, 42(5): 554-558.

- [3] MOHAMED M I. Effects of cold rolling and aging treatment on the properties of Cu-Be alloy[J]. Engineering, Technology and Applied Science Research, 2019, 9(4): 4 500-4 503.
- [4] HUANG X X, XIE G L, LIU X H, et al. The influence of precipitation transformation on Young's modulus and strengthening mechanism of a Cu-Be binary alloy[J]. Materials Science and Engineering, 2020, 772: 138 592.
- [5] 朱科研,李兆鑫,王琳琳,等.时效时间对Cu-Be-Ni合金组织和性能的影响[J].材料热处理学报,2019,40(10):85-90.
- [6] 李峰,李志年,钟景明,等.Be/CuCrZr高温热等静压扩散连接接头组织演化及断裂机理[J].稀有金属材料与工程,2019,48(10):255-263.
- [7] 武婧亭,赵斌,韩岷,等.时效工艺对铍青铜薄板弹性元件显微组织和力学性能的影响分析[J].航天制造技术,2020,223(5):30-32.
- [8] 彭丽军,熊柏青,解国良,等.时效态C17200合金的组织与性能[J].中国有色金属学报,2013,23(6):1 516-1 522.
- [9] TANG Y C, KANG Y L, YUE L J, et al. The effect of aging process on the microstructure and mechanical properties of a Cu-Be-Co-Ni alloy[J]. Materials & Design, 2015, 85: 332-341.

- [10] MONZEN R, HOSODA T, TAKAGAWA Y, et al. Bend formability and strength of Cu-Be-Co alloys[J]. Journal of Materials Science, 2011, 46 (12): 4 284-4 289.
- [11] JIANG Y B, ZHANG T T, LEI Y, et al. Microstructure evolution and mechanical properties of Cu-0.36Be-0.46Co alloy fabricated by heating-cooling combined mold horizontal continuous casting during cold rolling[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020, 30(4): 958-971.
- [12] YANG H Y, LI K Q, BU Y Q, et al. Nanoprecipitates induced dislocation pinning and multiplication strategy for designing high strength, plasticity and conductivity Cu alloys[J]. Scripta Materialia, 2021, 195: 113 741.
- [13] 冯枕波,余方新,程建奕,等.高性能Cu-Ni-Co-Si合金的二次时效行为及析出相特征[J].材料热处理学报,2019,40(8):76-83.
- [14] BOZIC D, STASIC J, DIMCIC B, et al. Multiple strengthening mechanisms in nanoparticle-reinforced copper matrix composites[J]. Bulletin of Materials Science, 2011, 34(2): 217-226.

(编辑:刘晨辉)

2018年,我国的铸件产量为5 000多万t,约占全球铸件总产量的44%^[1]。砂型铸造应用最为广泛,约占整个铸造行业的80%。其中三乙胺冷芯盒制芯工艺因具有节约能源、硬化速度快、铸件表面品质好、铸件尺寸精度高等特点得到广泛应用。三乙胺冷芯盒制芯可分为粘结剂、原砂、催化剂3种,铸造用聚氨酯粘结剂又可分为组分I(多羟基化合物)和组分II(异氰酸酯),而粘结剂对铸件的性能有着直接的影响^[2,3]。目前,冷芯盒树脂粘结剂的组分I为酚醛树脂,而酚醛树脂的结构中含有大量的酚羟基和亚甲基,在高温下酚羟基和亚甲基氧化生成大量的副产物,如H₂O、CO、CO₂等,这些小分子副产物使铸件的抗拉强度和热稳定性都有相应的降低^[4]。提高酚醛树脂抗拉强度和耐热性的方法较多^[4,5]。张文轩^[6]在酚醛树脂的结构中引入有机硅合成了有机硅改性酚醛树脂,在强度和耐热性方面都有极大的提高。WANG F Y等^[7]以硼酸为改性剂制备了硼改性酚醛树脂,改性后的酚醛树脂残碳率达到69%,热稳定性极其优异。

CUI Y等^[8]利用生物油合成了氧指数和抗弯性能良好的生物油酚醛(BPF)树脂,表明添加生物油可以改善酚醛树脂的耐火性和脆性。由此设想用树脂去物理改性酚醛树脂,松香是最廉价的可再生原料之一,其主要成分为树脂酸,其中还含有6%左右的脂肪酸和4%~7%的中性物质。树脂酸为具有一个三元环菲骨架和两个双键的一元羧酸化合物的总称,因其大部分都含有三元环菲骨架结构,使其具有优异的强度和热稳定性^[8,9]。本课题首先合成苯醚型酚醛树脂浆,再加入松香合成生物基冷芯盒树脂,再将生物基冷芯盒树脂与苯醚型酚醛树脂按照一定比例进行物理混合,将混合后的树脂作为三乙胺冷芯盒制芯工艺中粘结剂的组分I。与单纯的苯醚型酚醛树脂砂相比,添加了生物基冷芯盒树脂的树脂砂抗拉强度显著提高,同时其热稳定性也有所提升。

1 试验方法与材料

1.1 生物基冷芯盒树脂的合成

试验主要原料有苯酚(99%)、多聚甲醛、无水醋酸锌、松香、酚醛树脂、多异氰酸酯、三乙胺、混合二元酸酯(MDBE)、溶剂油、邻苯二甲酸二辛脂(DOP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、原砂、硅烷偶联剂(KH550)。

在装有搅拌器、温度计、冷凝管的500 mL四口烧瓶中加入107 g苯酚,开启搅拌器和加热套,加热到40℃使其完全溶解后加入0.21 g醋酸锌、50 g多聚甲醛,以1℃/min缓慢升温到110℃,反应期间用玻璃棒沾

取少量反应液测量其折光率,每0.5 h测量1次。待反应物折光率数值达到1.5左右时,在冷凝管上连接循环水泵进行脱水缩合反应,待反应物折光率达到1.55后,得到苯醚型酚醛树脂浆。将熔化后的松香加入到苯醚型酚醛树脂中,待反应物折光率达到1.6后结束反应,反应液的温度下降到40℃以下时加入1:1比例的溶剂,得到最终产物生物基冷芯盒树脂。

1.2 生物基冷芯盒树脂砂的制备

常温下,在1.25 kg的原砂中加入1.5 g生物基冷芯盒树脂、13.5 g酚醛树脂和1 g硅烷偶联剂,在混砂机中搅拌30 s。搅拌结束后加入15 g多异氰酸酯和3 g三乙胺,混合树脂与多异氰酸酯的质量比为1:1,继续搅拌30 s。在三乙胺催化下,固化20 min,树脂的羟基与多异氰酸酯基发生反应交联,固化生成脲烷氨基甲酸树脂,固化完全后进行脱模,在要求的温度与湿度下放置24 h后采用XQY-II智能型砂强度机测量其抗拉强度。

1.3 产物性能的分析与表征

采用IR傅里叶红外光谱仪分析生物基冷芯盒树脂的结构特征,KBr压片制样,测定范围为400~4 000 cm⁻¹,扫描次数为128次;对产物进行热重(TG)分析,温度范围为0~800℃,升温速率为10℃/min,试样质量为10 g;采用PL-GPC220型凝胶色谱仪对产物进行分子质量分布的测定;将产物制成“8”字块标准试样,采用XQY-II智能型砂强度机对产物进行强度测试;在100 mL烧杯中称取2 g生物基冷芯盒树脂溶解于10 g亚麻油中,在25℃的恒温水浴中用正庚烷滴定至浑浊且30 s保持不变,所消耗的正庚烷体积为树脂的容纳度;粘度测定根据GB/T2794-1995进行。

2 试验结果与讨论

2.1 反应终点的判断及其对树脂砂强度的影响

对酚醛树脂合成反应终点的判断方法一般可分为游离醛法、浑浊点法、反应时间等。游离醛法是通过产物中甲醛与盐酸羟胺肟化,用NaOH溶液进行电位滴定,操作方法即复杂又有延时性。浑浊点法是树脂合成反应到一定程度后,产物因水溶性差出现浑浊,此方法只能定性而不够精确。反应时间与温度、反应物浓度都有极大的关系,因此也不能作为反应终点的判断。以物质折光率为反应终点的判断,物质不同其折光率也不同,同一种高聚物的聚合度不同,其折光率也不同,此方法即操作简单又精确。图1为反应终点折光率对树脂砂强度的影响。可以看出,随着产物终点折光率的不同,树脂砂的抗拉强度也不同。因为折光率增大,产物

的粘度增大,导致树脂混砂时在原砂中的分散性差,不能提供足够的交联支点,从而导致树脂砂的强度变低,因此反应终点折光率以 1.6 较为适宜。

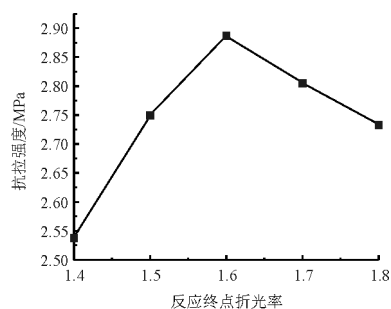


图 1 反应终点折光率对树脂砂抗拉强度的影响

Fig.1 Effects of refractive index at the end of the reaction on tensile strength of resin sand

2.2 苯酚、多聚甲醛摩尔比对树脂性能的影响

图 2 为苯酚、多聚甲醛摩尔比对生物基冷芯盒树脂性能的影响。可以看出,随着甲醛浓度的增大,松香中的树脂酸与甲醛发生反应,从而降低了加成反应的速率,在达到相同的聚合度时,延长了反应的时间。相同苯酚、甲醛摩尔比的情况下,添加了由松香改性的生物基冷芯盒树脂的树脂砂抗拉强度明显优于未添加的。在酚、醛摩尔比低于 1.6 时,砂型的抗拉强度相对较低,摩尔比在 1.6~1.8 之间时,砂型的抗拉强度较高,在此范围内酚、醛摩尔比对树脂砂抗拉强度的影响较小,所以适宜的酚、醛摩尔比为 1:1.6。

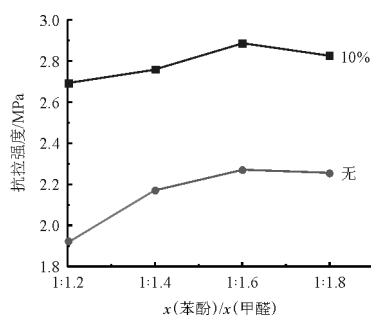


图 2 不同松香含量下苯酚、多聚甲醛摩尔比对树脂砂强度的影响

Fig.2 Effects of molar ratio of phenolic aldehyde on tensile strength of resin sand with different rosin contents

2.3 加成反应温度对树脂砂强度的影响

图 3 为苯酚、多聚甲醛摩尔比为 1:1.6 时,反应温度(100、110、120 °C)对树脂砂抗拉强度的影响。可以看出,在不同的加成温度下,随着反应时间延长,树脂砂的抗拉强度先上升后下降,原因是反应温度越高,在相同反应时间内,树脂的聚合度越高,树脂的粘度越大,导致树脂砂的交联度下降,不利于后期混砂。温度过高还会出现以下缺点:一是温度过高,使生成的醚键含量较

低;二是导致反应前期的加成反应程度过于剧烈,而且会导致甲醛溶液蒸出,造成反应原料损失,对环境也有一定的危害;三是温度的升高会加快反应的速率,缩短反应时间,难以控制反应终点,致使产物交联固化,对试验的安全也有危害。综合考虑,选择反应温度为 110 °C。

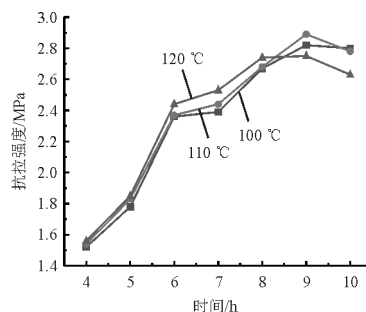


图 3 反应温度对树脂砂抗拉强度的影响

Fig.3 Effects of reaction temperature on tensile strength of resin sand

2.4 催化剂添加量对树脂砂性能的影响

图 4 是苯酚、多聚甲醛摩尔比为 1:1.6,反应温度为 110 °C 时,催化剂对树脂砂性能的影响。可以看出,催化剂添加量增加,固化时间相应缩短,其原因是催化剂量的增加给反应提供了更多的催化剂活性位点,不仅减少了树脂合成时间,过多的催化剂还会在后期固化时加快树脂砂的固化,从而缩短了树脂砂的可使用时间,所以适宜催化剂添加量为 0.2%。

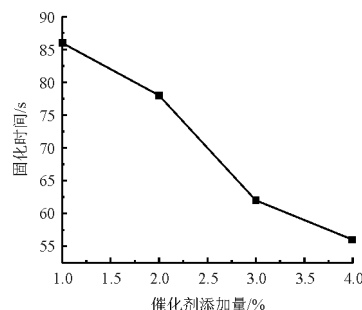


图 4 催化剂添加量对树脂砂固化时间的影响

Fig.4 Effects of catalyst addition on curing time

2.5 松香添加量对树脂性能的影响

图 5 为保持苯酚、多聚甲醛摩尔比为 1:1.6,反应温度为 110 °C,催化剂添加量为 0.2% 时,松香的添加量对生物基冷芯盒树脂粘度和容纳度的影响。可以看出,随着松香添加量增加,产物的粘度逐渐变大,树脂的容纳度反而减小。这是由于原料中松香比例增加,而酚、醛的添加量是固定的,从而导致酚、醛的比例减小,生成更多的小分子缩聚物,使树脂中分子链变短,所以容纳度也随之变小。因此,松香的添加量控制在 3%,既能保证有更大的粘度又有更好的溶解性。

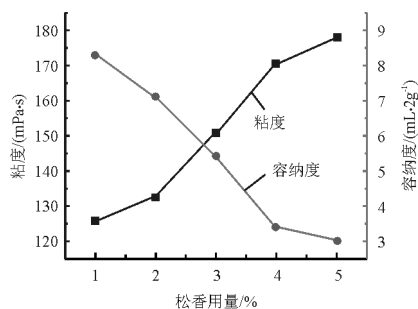


图5 松香添加量对树脂粘度和容纳度的影响

Fig.5 Effects of rosin addition on viscosity and accommodation

2.6 树脂发气量及透气性

测试的环境条件为 22 °C (50% 的 RH), 将生物基冷芯盒树脂砂在恒温、恒湿箱中分别放置 10、30、50、70、90 h, 然后用 GET-III 型智能发气性测试仪检测树脂砂的发气量。图 6 为树脂改性前后的树脂砂发气量随不同放置时间的变化。可以看出, 在 22 °C (50% 的 RH) 环境下, 树脂砂的发气量随放置时间的增加整体呈现降低的趋势, 放置 90 h 后, 树脂改性前后的树脂砂放气量分别为 15.9、14.6 mL, 改性后比改性前的树脂砂放气量降低了 8.18%。

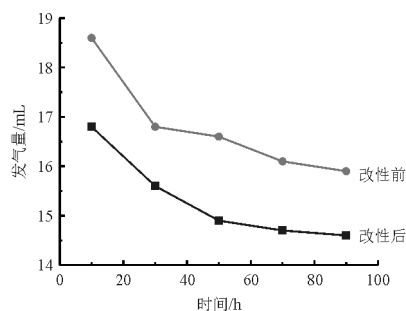


图6 生物基冷芯盒树脂砂发气量

Fig.6 Gas evolution of bio-based cold box resin

图 7 为树脂改性前后的树脂砂的透气性测试结果。可以看出, 生物基冷芯盒树脂砂比未改性的透气性更好, 透气性提高了 9.4%。对于铝合金铸件, 透气性大于 100 mL 就达到了要求, 因此树脂改性前后的树脂砂都达到了使用要求。

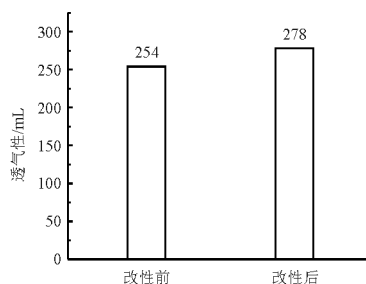


图7 树脂改性前后树脂砂的透气性

Fig.7 Permeability of resin sand before and after resin modification

2.7 生物基冷芯盒树脂的特性分析

图 8 为生物基冷芯盒树脂的红外光谱图。可以看出, 3 853、3 522 cm^{-1} 是 —OH 的伸缩振动吸收峰, 2 948 cm^{-1} 是 $\text{—CH}_2\text{—}$ 的反对称伸缩振动吸收峰, 1 600 cm^{-1} 为碳碳双键的伸缩振动吸收峰, 1 471、1 372 cm^{-1} 为甲基的 δCH 的振动吸收峰。883、817、746 cm^{-1} 等吸收峰表明了产物出现了邻位和对位取代, 说明了有多羟基苯酚的生成。1 728 cm^{-1} 为酯羰基的 C=O 伸缩振动吸收峰, 1 226 cm^{-1} 、1 109 cm^{-1} 为 —C—O—C— 的伸缩振动吸收峰, 而原料中不存在酯键, 产物的酯键来自多羟基苯酚与松香树脂酸异构的左旋海松酸反应生成的。由此判断出合成了生物基冷芯盒树脂。

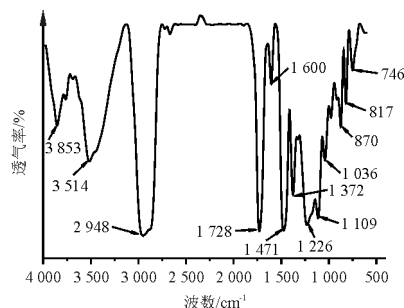


图8 生物基冷芯盒树脂的红外光谱图

Fig.8 Infrared spectrum of bio-based cold box resin

图 9 为生物基冷芯盒树脂的凝胶色谱图。数均分子量 M_n 为 283 120, 重均分子量 M_w 为 387 583, Z 均分子量 M_z 为 506 417, 分子量多分散性 M_w/M_n 为 1.37。 M_w/M_n 为高聚物的分子量分布系数, M_w/M_n 的比值越大, 说明分子量分布越宽, 高聚物的长短链混杂。 M_w/M_n 比值越接近于 1, 说明其分子量分布较为集中, 产物的纯度越高。从图 9 可以看出, 产物只有一个主峰, 说明合成的生物基冷芯盒树脂的分子量较为集中, 若分子量分布宽, 小分子的组分含量高, 从而会导致固化后的树脂砂抗拉强度不高。

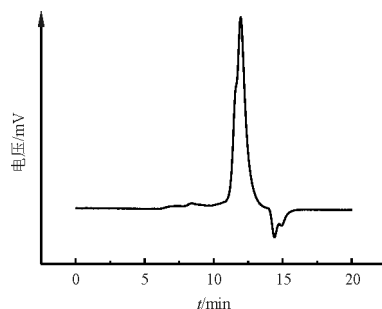


图9 生物基冷芯盒树脂凝胶色谱图

Fig.9 Gel chromatography of bio-based cold box resin

图 10 为不同生物基冷芯盒树脂添加量对树脂砂抗拉强度的影响。可以看出, 生物基冷芯盒树脂添加量为

10%时冷芯盒树脂砂的抗拉强度较高。生物基冷芯盒树脂添加量为2%时的抗拉强度比普通酚醛树脂的还要低,原因是异氰酸酯基与羟基的反应活性高于羧基,而生物基冷芯盒树脂中羧基的含量很低,导致异氰酸酯基与羧基发生碰撞而反应的几率很小,导致固化不完全,有液体树脂的残留,所以树脂砂的抗拉强度不高。当随着松香改性酚醛树脂添加量的增加,羧基的含量也随之增加。在反应前期,异氰酸酯基优先与羟基反应,随着反应进行,羟基的含量降低,异氰酸酯基与羧基发生碰撞的几率变大,使其能够完全固化,强度也逐渐提高。当生物基冷芯盒树脂的含量高于10%时,羧基含量过高,固化反应中的异氰酸酯基被完全消耗完,但还有未反应的树脂,所以冷芯盒树脂砂的抗拉强度有所下降。

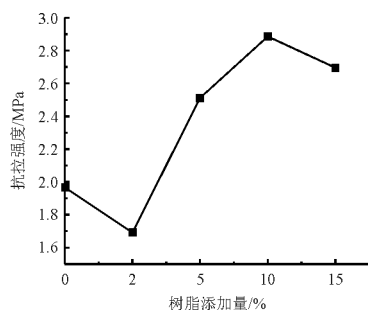


图10 生物基冷芯盒树脂的添加量对树脂砂抗拉强度的影响

Fig.10 Effects of bio-based cold box resin addition on the tensile strength of resin sand

图11为普通酚醛树脂固化和普通酚醛树脂中添加了10%生物基冷芯盒树脂固化后的热重图。可以看出,树脂的失重分为2个阶段,300℃之前的失重主要是合成反应时未反应的苯酚、甲醛、添加的溶剂等。温度高于300℃时,酚醛树脂中的酚羟基、亚甲基等氧化基团在温度逐渐升高的环境下被氧化分解,产生大量的CO、CO₂、H₂O等小分子,导致产物快速失重。同时可以看出,在700~800℃时,两种树脂的残留量已经接近稳定,推测已经碳化。温度达800℃时,可以计算出添

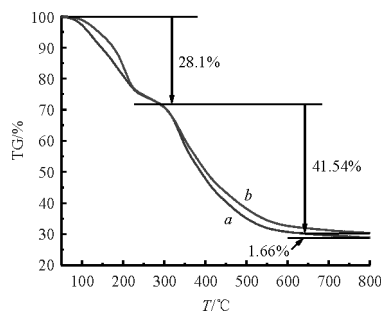


图11 酚醛树脂和生物基冷芯盒树脂的热重曲线

Fig.11 TGA curves of phenolic resin and bio-based cold box resin

加了10%生物基冷芯盒树脂的混合树脂固化后的残留量比酚醛树脂高1.66%,认为生物基冷芯盒树脂的热稳定性比酚醛树脂的热稳定性有所提高。

3 结 论

(1)以折光率作为反应终点的判断,与游离醛法、浑浊点法、反应时间方法相比,既有时效性又精确。

(2)在合成苯醛型酚醛树脂的基础上添加了松香合成了生物基冷芯盒树脂,较佳的酚、醛摩尔比为1:1.6,改性剂松香的添加量3%,催化剂添加量为0.2%,加成反应温度为110℃。

(3)为了提高冷芯盒树脂的热稳定性,使其能够在较高的温度环境下使用,通过化学改性,在酚醛树脂结构中引入三元环,提高了冷芯盒树脂砂的耐高温性能。

(4)通过将生物基冷芯盒树脂与普通酚醛树脂进行物理混合形成混合树脂,与普通树脂相比较,采用混合树脂固化后的树脂砂强度比普通酚醛树脂的树脂砂强度提高了46.4%,生物基冷芯盒树脂砂与酚醛树脂砂相比,发气量降低了8.18%,透气性提高了9.4%。

参 考 文 献

- [1] 刘焯. 中国与欧洲铸造生产工艺的比较[J]. 铸造工程, 2021, 45(2): 48-54.
- [2] 伊宁. 三乙胺冷芯盒树脂合成及影响树脂砂性能因素的研究[D]. 山东青岛: 山东科技大学, 2011.
- [3] SVIDRO J T, DIOSZEGI A, SVIDRO J, et al. The effect of different binder levels on the heat absorption capacity of moulding mixtures made by the phenolic urethane cold-box process[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2017, 130(3): 1 769-1 777.
- [4] 王雅珍, 王杰. 化学改性耐高温酚醛树脂研究进展[J]. 广州化工, 2020, 48(6): 24-26.
- [5] LIU P, LIU X, SABURI T, et al. Thermal stability evaluation of resin acids and rosin modified resins[J]. ACS Omega, 2020, 5(45): 29 102-29 109.
- [6] 张文轩. 有机硅改性酚醛树脂的制备及复合材料高温界面性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
- [7] WANG F Y, HUANG Z X, YANG L, et al. Novel cardanol-containing boron-modified phenolic resin composites: Non-isothermal curing kinetics, thermal properties, and ablation mechanism[J]. High Performance Polymers, 2017, 29(3): 279-288.
- [8] CUI Y, HOU X P, WANG W L, et al. Synthesis and characterization of bio-oil phenol formaldehyde resin used to fabricate phenolic based materials[J]. Materials, 2017, 10(6): 1-9.
- [9] SARIKA P R, NANCARROW P, KHANSAHEB A, et al. Bio-based alternatives to phenol and formaldehyde for the production of resins[J]. Polymers, 2020, 12(10): 1-24.

(编辑: 刘卫)