

CO₂ 硬化酚醛树脂的合成及其促硬剂的研究

刘晓宏, 刘伟华, 宋 来, 李英民

(沈阳工业大学材料科学与工程学院, 辽宁沈阳 110870)

摘要: 通过正交试验对CO₂硬化碱性酚醛树脂的合成工艺进行了优化, 混砂时添加了一种促硬剂来提高其粘结强度。以抗拉强度为考核指标, 当树脂加入量为2.5%, 促硬剂的加入量(占砂)为0.4%, CO₂吹气时间为60 s时, 所得砂型的即时强度为0.42 MPa, 24 h抗拉强度为1.15 MPa, 能够满足铸造生产的要求。

关键词: CO₂硬化; 酚醛树脂; 合成工艺; 促硬剂

要实现铸造业可持续发展, “绿色铸造”势在必行^[1], 这对砂型粘结剂提出了更高的要求。CO₂硬化碱性酚醛树脂砂工艺很有特点, 其硬化气体无毒无味, 粘结剂不含N、S、P, 可避免铸件表面的增硫、铸钢件的热裂、针孔等缺陷^[2]。但是, 酚醛树脂冷芯盒法存在的主要问题是常温强度低, 如何降低粘结剂的加入量, 并提高粘结强度, 是其获得广泛应用的技术关键^[3-4]。

本研究优化了CO₂硬化酚醛树脂的合成工艺, 并在此基础上添加了一种新型粉状促硬剂。粘结剂在吹气硬化之后获得较高的强度, 型芯抗吸湿性也有所改善。

1 试验原料及方法

1.1 试验材料及仪器

苯酚、甲醛(37%)、氢氧化钾、氢氧化钠、硼砂、A剂、硅烷偶联剂(KH550)、粉状促硬剂等。原砂为大林擦洗砂。设备仪器有树脂合成试验装置、水泥胶砂搅拌机、SWY万能型砂强度测试仪、SAC锤击式制样机、可控流量吹气装置、高温电阻炉、SLF发气量测定仪。

1.2 试验方法

1.2.1 碱性酚醛树脂粘结剂的制备

将称好的苯酚、甲醛、氢氧化钠加入树脂合成装置中搅拌, 缓慢升温到95 ℃, 保温一段时间后降温。取一定量制好的甲阶酚醛树脂, 加入一定量的氢氧化钾, 搅拌使其完全溶解。待树脂冷却到40 ℃, 加入适量硼砂, 搅拌使之完全溶解于树脂中, 最后加入一定量的促硬剂、硅烷偶联剂, 冷却至室温备用。

1.2.2 粘结剂砂样的制备及硬化

取1 000 g标准砂放入混砂机中, 称取25 g粘结剂倒入混砂机混制60 s, 然后加入粉状促硬剂, 搅拌60 s后出砂。将混制后的型砂制成标准“8”字试样, 使用SAC制样机锤击试样3次, 接下来吹CO₂气体60 s进行硬化, 最后取出试样。

1.2.3 型砂抗拉强度测定

以CO₂硬化碱性酚醛树脂砂硬化后的抗拉强度为主要测试的性能指标。试样制备完成后立即测定的抗拉强度为即时强度, 试样放置24 h测定的强度为终强度。

1.2.4 溃散性的测定

将硬化后的试样置于高温加热炉中, 在800 ℃下保温15 min后取出, 待试样冷却至室温后测量其高温残留强度。

作者简介:

刘晓宏(1994-), 女, 硕士生, 主要从事铸造造型材料研究与研发。电话: 13555762860, E-mail: 1042150243@qq.com

中图分类号: TG221

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2020)03-0263-03

收稿日期:

2019-09-16 收到初稿,
2019-11-06 收到修订稿。

1.2.5 发气量的测定

在1 000 ℃下对瓷舟进行预处理，待瓷舟冷却至室温后，将(1 ± 0.01) g CO₂硬化后的型砂均匀铺放在瓷舟内，设置炉温为850 ℃，发气时间为3 min，待炉温升至850 ℃，将瓷舟放入SLF发气量测定仪中开始测量，测定发气量曲线。

1.2.6 可使用时间的测定

将树脂砂混合物每隔一段时间后制成“8”字型标准试样，吹CO₂气体硬化后测量其24 h抗拉强度，试样的抗拉强度比开始时下降20%的时间为可使用时间。

2 试验结果分析

2.1 酚醛树脂基本合成工艺正交试验的设计

碱性酚醛树脂本体是CO₂硬化酚醛树脂粘结剂的主要组成部分，对粘结剂的性能有重要的影响。酚醛树脂本体合成工艺中主要参数有苯酚与甲醛的摩尔比、NaOH的加入量、保温反应时间、苯酚与KOH的摩尔比等。试验中采用正交试验对其影响因素进行了优化，正交试验的设计见表1，试验结果及极差分析分别见表2和图1。

从图1可以看出，因素A和C对型砂抗拉强度的影响是先上升后下降的趋势，因素B对型砂抗拉强度的影响持续下降，最佳组合为A₂B₁C₂，即苯酚、甲醛、氢氧化钠的最佳配比为1:2.2:0.08，保温反应时间为25 min，为其中第四组试验的因素和水平的组合。

2.2 粉状促硬剂的研究试验

用实验室制碱性酚醛树脂粘结剂进行试验，试验中以25 g酚醛树脂粘结剂为基础，型砂制成“8”字型试样，测得的抗拉强度如表3所示。

由表3可知，促硬剂可显著提高抗拉强度，且随着加入量的增加，强度先增大后降低，加入量为4 g时效果最佳。

2.3 促硬剂机理分析

在添加促硬剂之后，粘结强度有明显的提高，利用扫面电镜对促硬剂加入前后的粘结桥显微断面形貌进行对比并分析。

从图2a、b可以看出，粘结桥的断裂方式为典型的内聚断裂，未加促硬剂时，粘结桥断面表面平滑，有明显的大裂纹。加入促硬剂后，出现一个完整的断面，并且断面不平整，有明显拉断的痕迹。分析认为，促硬剂与树脂发生反应，起到粘结增强的作用，并且该粉状促硬剂颗粒可增加砂粒间粘结桥的数量，使粘结桥更加致密，从而也有助于增强粘结强度。

加入促硬剂和改性剂前后粘结剂红外光谱如图3所示。在3 385 cm⁻¹处的强吸收带为酚的-OH伸缩振动

峰；在1 605 cm⁻¹和1 473 cm⁻¹处为苯环骨架C=C的伸缩振动吸收峰；在1 150 cm⁻¹处出现的强吸收峰是醚C-O的伸缩振动峰；在加入促硬剂之后，3 385 cm⁻¹处酚的-OH的伸缩振动峰变得更宽，醚键伸缩振动吸收峰有所增强，在1 000 cm⁻¹附近出现了强而宽的拉伸振动峰，说明在加入粉状促硬剂之后，其与树脂之间发生交联，最终使型砂的抗拉强度大大提升。

表1 正交因素水平设计
Table 1 Design of orthogonal factor level

水平因素	苯酚:甲醛	苯酚:氢氧化钠	反应时间/min
1	1:2.1	1:0.08	20
2	1:2.2	1:0.10	25
3	1:2.3	1:0.12	30

表2 影响因素正交表
Table 2 Orthogonal table of influencing factors

水平因素	苯酚:甲醛	苯酚:氢氧化钠	反应时间/min	24 h强度/MPa
1	A ₁	B ₁	C ₁	0.43
2	A ₁	B ₂	C ₂	0.51
3	A ₁	B ₃	C ₃	0.41
4	A ₂	B ₁	C ₂	0.54
5	A ₂	B ₂	C ₃	0.44
6	A ₂	B ₃	C ₁	0.40
7	A ₃	B ₁	C ₃	0.37
8	A ₃	B ₂	C ₁	0.33
9	A ₃	B ₃	C ₂	0.41
k ₁	0.450	0.457	0.397	
k ₂	0.460	0.427	0.487	
k ₃	0.370	0.407	0.407	
R	0.090	0.050	0.090	

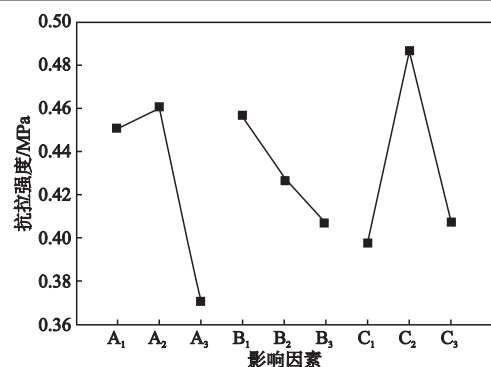
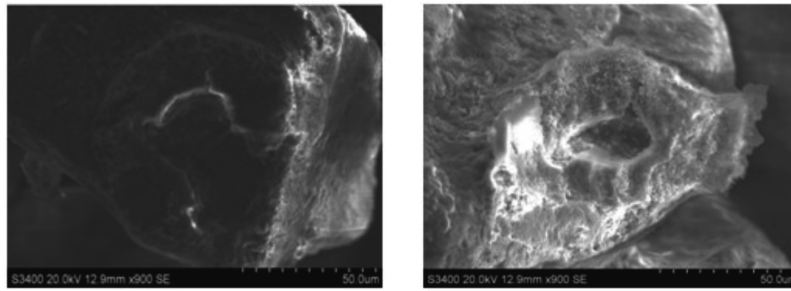


图1 24 h强度与各因素的极差分析

Fig. 1 Range analysis of 24 h strength and various factors

表3 粉状促硬剂加入量对砂型强度的影响
Table 3 Effect of powder hardening promoter addition on strength of sand mould

促硬剂加入量/g	即时强度/MPa	24 h强度/MPa
0	0.20	0.54
2	0.23	0.58
3	0.24	1.02
4	0.42	1.15
5	0.28	0.98
6	0.36	0.70



(a) 未加促硬剂

(b) 加促硬剂

图2 粘结桥断面显微形貌

Fig. 2 Fracture morphology of bonded bridge

2.4 型砂工艺性能测试

型砂除了应具有较高的抗拉强度外,其他性能也需要达到合格的条件才能得到应用,如型砂的可使用时间、发气量以及高温残留强度(800℃×15min)等。通过试验测得的各项工艺性能参数如表4所示。

3 结论

(1) CO₂硬化酚醛树脂粘结剂的最佳合成工艺:苯酚、甲醛、氢氧化钠的比例为1:2.2:0.08,保温反应温度为95℃,保温时间为25min。

(2) 树脂加入量(占砂)为2.5%,促硬剂加入量(占砂)为0.4%,CO₂吹气时间为60s时,所得砂型的即时强度为0.42MPa,24h抗拉强度为1.15MPa,满足铸造生产的要求。

(3) 型砂发气量16mL/g,可使用时间超过2.5h,高温残留强度(800℃×15min)为0,溃散性良好。

参考文献:

- [1] 张立波, 田世江, 葛晨光. 中国铸造新技术发展趋势 [J]. 铸造, 2005 (3): 207-212.
- [2] 牛有江. 碱酚醛与呋喃树脂的对比优势 [J]. 铸造技术, 2011, 32 (6): 914-915.
- [3] 李英民, 任玉艳, 刘伟华, 等. 铸造用CO₂硬化碱性酚醛树脂合成工艺的研究 [J]. 沈阳工业大学学报, 2005, 27 (6): 612-614.
- [4] 刘伟华, 李英民, 任玉艳. 铸造用CO₂硬化酚醛树脂促硬剂的研究 [J]. 铸造, 2008, 57 (1): 4-7.

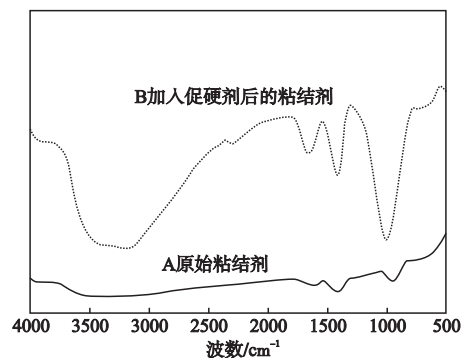


图3 酚醛树脂粘结剂红外光谱图

Fig. 3 Infrared spectrum of phenolic resin binder

表4 工艺性能测试结果

Table 4 Test results of process

发气量/(mL·g ⁻¹)	残留强度/MPa	可使用时间/h
16	0	>2.5

Synthesis of CO₂-Cured Phenol Formaldehyde Resin and Study on Its Hardening-Promoter

LIU Xiao-hong, LIU Wei-hua, SONG Lai, LI Ying-min

(School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, Liaoning, China)

Abstract:

The synthesis process of CO₂ hardening alkaline phenolic resin was optimized through orthogonal test. When sand was mixed, a hardening agent was added to improve its bond strength. The tensile strength was used as the assessment index. When the resin content was 2.5%, the amount of hardening agent powder (accounting for sand) was 0.4%, and the CO₂ blowing time was 60 s, the immediate strength of the sand mold was 0.42 MPa, and the tensile strength of 24 h was 1.15 MPa, which can meet the requirements of casting production.

Key words:

CO₂-cured; phenol formaldehyde resin; synthesis process; hardening-promoter