

腰果酚改性呋喃树脂的性能研究

熊高虎

(四川东树新材料有限公司, 四川德阳 618000)

摘要: 研究了腰果酚与多聚甲醛的反应比例, 探索了腰果酚替代苯酚后对呋喃树脂密度、粘度等理化指标的影响, 测试了腰果酚改性后树脂的工艺性能, 型砂强度、发气量等。结果表明, 腰果酚与多聚甲醛的质量反应比例为12/50, 腰果酚替代苯酚比例为50%时, 树脂性能最佳。对于标准砂和回收砂, 使用时间 t_k 与起模时间 t_q 之间的比值 σ 分别为0.13和0.24, 强度分别为1.74 MPa 和0.83 MPa, 可以满足生产上造型的需求。因腰果酚价格只有苯酚的一半左右, 可实现每吨降低成本560元。

关键词: 腰果酚; 呋喃树脂; 铸造; 绿色; 环保; 强度

呋喃树脂是众多铸造粘接剂中最为重要的一种, 由于其可使用时间可调, 脱模时间短, 强度高, 造型效率高, 砂芯尺寸精准等突出优点, 受到广大铸造企业的青睐^[1-2]。近年来, 随着环保要求的日益提高, 作为呋喃树脂的重要原材料, 糠醇、苯酚等价格一路高涨, 这给铸造企业造型成本控制造成了巨大的压力。为进一步降低树脂成本, 同时考虑引入绿色环保的材料替代化工产品, 本研究采用腰果酚替代部分苯酚, 制备铸钢用无氮呋喃树脂。

腰果酚是一种从腰果壳油中提炼而成的天然酚类化合物, 含苯环结构, 具有耐高温性能; 极性的羟基可提供体系对接触面的润湿和活性; 间位含不饱和双键的碳链, 能提供体系良好的韧性, 优异的憎水性^[3-4]。由于其价格相对低廉, 市售价格大约为6 500~7 000元/吨, 是苯酚价格的一半, 目前已代替或者部分代替苯酚用于制造环氧固化剂、液体酚醛树脂、液体或者粉末状的热固性酚醛树脂、呋喃树脂等^[5-7]。本文对腰果酚替代苯酚改性呋喃树脂的性能进行了研究, 重点研究了加入腰果酚后树脂的理化指标及工艺性能等。

1 试验

1.1 原料及仪器

1.1.1 原料

腰果酚, 工业级, $C_{15}H_{31}C_6H_4OH$, 分子量304.5, 含量 $\geq 99\%$, 水分 $\leq 1.0\%$; 多聚甲醛, 工业级, 质量分数为92%, 苯酚, 工业级, 含量 $\geq 99\%$; 糠醇, 工业级, 含量 $\geq 98\%$, 水分 $\leq 0.2\%$, 固化剂GH07A, 总酸25.2%, 游离酸8.9%, 密度1.22 g/cm³, 粘度24.5 mPa·s。标准砂, 内蒙古某公司生产, 回收落矿砂, 某大型机械集团铸钢分厂提供。

1.1.2 仪器

粘度计, DV-C型旋转型; SHY型碗式混砂机; XQ-II型智能型砂强度机。

1.2 树脂的合成

苯酚、多聚甲醛、腰果酚按照一定比例进行投料, 调节反应pH先进行碱反应,

作者简介:

熊高虎(1986-), 男, 硕士, 工程师, 研究方向为铸造造型材料及造型工艺等。电话: 0838-2686585, E-mail: xionggh@mail.dfstw.com

中图分类号: TG221

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2019)

09-1005-04

收稿日期:

2019-03-19 收到初稿,

2019-05-05 收到修订稿。

然后加入一定比例糠醇，降温，开启真空脱水。脱水结束，再加入一定比例糠醇，调节pH进行酸反应，最后，再调节反应pH为碱性，加入余下糠醇，进行碱反应。反应结束，按比例加入糠醇、硅烷等，冷却出料。

1.3 树脂的性能测试方法

1.3.1 树脂理化指标测定

呋喃树脂的粘度、密度、游离甲醛等指标的测试按JB/T 7526—2008标准规定执行，水分测定按GB/T 6283—2008标准规定执行，采用卡尔费修法测定。

1.3.2 树脂工艺性能的测定

试验方法：按照JB/T 7526—2008《铸造自硬呋喃树脂》铸造自硬呋喃树脂型砂强度测试方法规定的方法，取标准砂1 000 g，放入搅拌机里，开动后立即加入适量固化剂，混砂60 s，加入树脂10 g，混砂60 s；将混合料倒入“8”字形芯盒中，用手工刮平成形，放在芯板上，达到（或大于）开模强度时，打开芯盒，成形完毕，将已打好的试样在规定试验条件下自然硬化24 h，测定其抗拉强度。

1.3.3 树脂砂发气量的测定

试验方法：按照JB/T 9226—2008《砂芯用铸造涂料》中规定的发气量测定方法，从拉断的“8”字样砂块中取出部分砂芯，放入烘箱中150 ℃烘干2 h，冷却至室温，然后取出砂芯研磨呈粉末状放入干燥箱中备用。将发气仪升温至1 000 ℃，称取1.0 g左右试样，然后将瓷舟中迅速放于石英管红热部位，并迅速封闭管口，记录仪开始记录试样发气量，在3 min内读取发气仪显示最大数值作为试样发气值。每组样品平行测定五次，取平均值。

2 结果与讨论

2.1 腰果酚与多聚甲醛反应比例的确定

腰果酚的结构式见图1。由于腰果酚与苯酚结构类似，因此先固定苯酚与多聚甲醛的比例，逐步改变腰果酚与多聚甲醛的比例进行反应制备树脂，反应结束通过测定产品的游离甲醛的含量，确定多聚甲醛与腰果酚反应比例，具体结果见图2。由图2可知，固定腰果酚的质量，随着多聚甲醛含量的不断降低，树脂的游离甲醛不断降低。当多聚甲醛为12 g，腰果酚为50 g时，树脂的游离甲醛在0.3%以内，满足了设计要求。基于此结果我们将多聚甲醛与腰果酚的反应质量比例确定为12/50。

2.2 腰果酚替代量对树脂粘度的影响

确定了多聚甲醛与腰果酚的质量比例后，对腰果

酚逐步替代苯酚比例进行研究。将腰果酚替代苯酚比例从0~100%进行研究。腰果酚替代量对呋喃树脂粘度的影响变化曲线如图3所示。随着腰果酚替代苯酚比例升高，树脂的密度呈现逐渐降低的趋势，粘度呈现逐渐升高的趋势。密度的逐步降低和粘度逐渐增大主要是因为腰果酚本身的密度较低，粘度较大，与苯酚相比，腰果酚的密度仅为0.92 g/cm³，粘度为40 mPa·s左右。另一方面，也可能是腰果酚与甲醛反应所致，虽然腰果酚与苯酚一样具有一个活性羟基，但由于具有长链的芳烃，分子量也较大，生成了较大分子量的产物导致了粘度逐步增加。

2.3 腰果酚替代量对工艺时间的影响

在造型过程中树脂砂的可使用时间，是指从树脂砂络合反应开始到不断进行反应时树脂的粘接力降到一定数值所经过的时间间隔，本文将其定义为 t_k ；起模时间，是指树脂砂从络合反应开始的时刻到制出充分固化以至起芯或起模时型芯不会变形所需要的时间间隔，本文将其定义为 t_q 。可使用时间 t_k 与起模时间 t_q 的之间的比值定义为 σ 。 σ 可表示某一粘接系统的固化特性，比值越高，说明树脂砂的可使用时间越长，脱模时间越短，模具周转率越高，生产效率越高。试验进行制样时，标准砂制样树脂加入量1%，固化

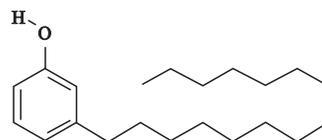


图1 腰果酚的结构式

Fig. 1 Structural formula of cardanol

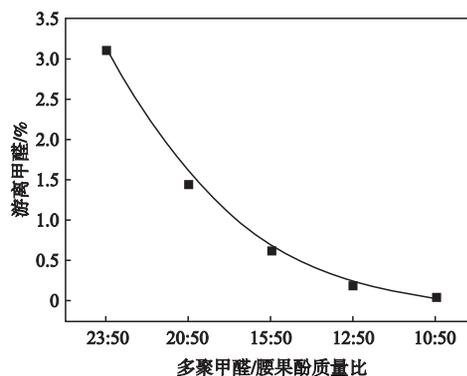


图2 游离甲醛含量随多聚甲醛与腰果酚反应比例变化曲线

Fig. 2 Variation of free formaldehyde content with the ratio of paraformaldehyde to cardanol

剂占50%，回收落矿砂，树脂占1.4%，固化剂占树脂的40%。制样时的温度为17.5℃，湿度为53%。从图4可知，随腰果酚替代比率提高，标准砂的 σ 值在逐步减小，说明起模时间逐渐减少；腰果酚替代比例为50%时， σ 为0.13，而全部替代为腰果酚时， σ 降低为0.116，起模时间长，影响生产效率。而回收砂的 σ 值总体优于标准砂的，这是因为回收砂中含有大量的残留固化剂，酸值较高，砂子中的碱性物质少，耗酸值低，固化效果好，脱模时间短。但是随腰果酚替代比例增加，总体趋势依然是 σ 降低，生产效率逐步变慢。当腰果酚替代比例超过50%后， $\sigma < 0.2$ ，而一般生产上要求在0.2~0.6之间。从生产角度考虑，建议腰果酚替代比例以不超过50%为最佳。

2.4 腰果酚替代量对树脂强度的影响

从图5可知，随腰果酚替代苯酚比例增多，树脂标准砂强度逐步增加。替代比例为50%时，强度达到1.74 MPa左右；回收落矿砂的强度也随着腰果酚占比提高逐步增加，但增长幅度不大，基本保持在0.7~0.8 MPa左右的水平；当腰果酚比例为50%时，强度最高为0.83 MPa。腰果酚（6500元/吨）价格相对降低，成本只有苯酚（14500元/吨）的一半左右，若按照铸钢用呋喃树脂苯酚占比15%计算，则可实现每吨降低成本560元。

2.5 腰果酚替代量对树脂发气量的影响

研究了腰果酚改性后的标准砂，回收砂的砂芯发气量，其结果如图6所示。从图可以看到，随着腰果酚替代苯酚占比增加，标准砂和回收砂的树脂发气量均未发生较大变化，标准砂的发气量基本处在6.3~7.0之间，回收砂的发气量高于标准砂的发气量，基本分布在11.5~12.0之间，这是因为回收砂中树脂加入量较高，另外回收砂中自身带有部分树脂和固化剂所致，造成发气量几乎是标准砂的两倍。该测定结果表明，腰果酚改性后对树脂砂的发气量影响并不明显，可以推断采用改性树脂进行造型不会对铸件造成因发气量过高引发的气孔等缺陷。

2.6 改性树脂在铸造厂应用

改性后的树脂在某大型铸造企业铸钢分厂进行了批量应用，造型时树脂加入量为1.4%，树脂砂强度0.79 MPa，起模时间为6 h，可满足生产需求。图7为铸件浇注后落砂效果以及铸件成品图。该铸件为某超超临界汽轮机机组关键部件，为不锈钢材质，毛重约15 t。从产品效果来看，铸件无粘砂以及气孔等缺陷。

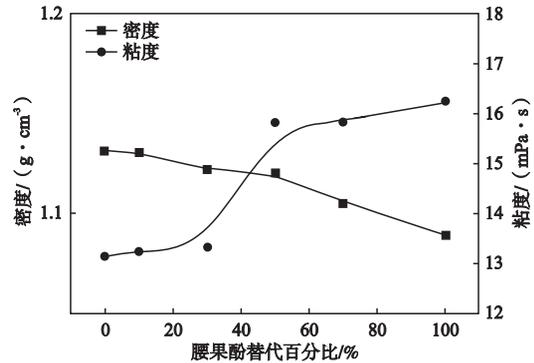


图3 腰果酚替代苯酚比例对树脂粘度和密度的影响
Fig. 3 Effect of C/P ratio on viscosity and density of resin

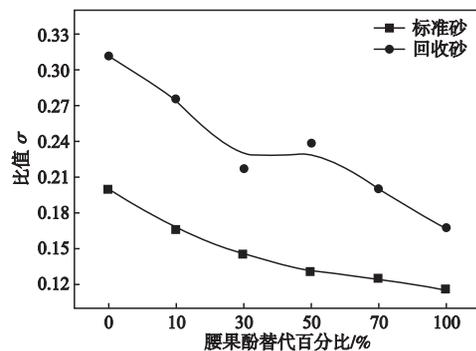


图4 腰果酚替代苯酚比例对树脂工艺性能的影响
Fig. 4 Effect of C/P ratio on process performance of resin

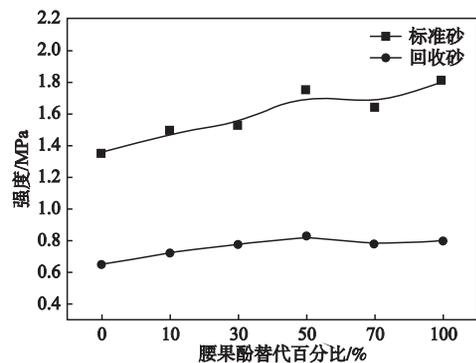


图5 腰果酚替代苯酚比例对树脂型砂强度的影响
Fig. 5 Effect of C/P ratio on strength of resin bonded sand

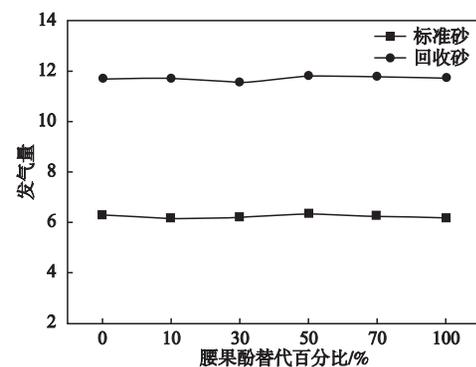


图6 腰果酚占比对树脂发气量的影响
Fig. 6 Effect of C/P ratio on gas evolution

3 结论

(1) 多聚甲醛与腰果酚的反应质量比例为12/50, 树脂游离甲醛可控制在0.3%以内。

(2) 随腰果酚替代苯酚比例增加, 树脂的可使用时间与起模时间的比值 σ 不断降低, 工艺性能逐步降低, 脱模时间延长, 但树脂的砂强度随腰果酚替代苯酚的比例增加逐步升高。

(3) 腰果酚替代苯酚比例为50%时, 树脂标准砂 σ 值为0.13, 回收砂值为0.24, 可以满足造型需求, 此时树脂标准砂强度可达到1.74 MPa, 回收砂强度为0.83 MPa, 成本可降低560元/吨。

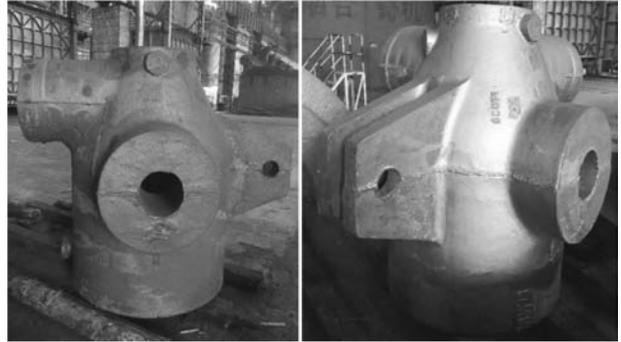


图7 改性后的树脂现场浇注结果

Fig. 7 The produced casting by cardanol modified resin bonded sand

参考文献:

- [1] 刘伟华, 刘诗阳, 李英民, 等. 一种高强度低成本自硬呋喃树脂的研制 [J]. 铸造, 2014, 63 (2): 166-169.
- [2] 方建涛, 雍明, 韩文. 大型铸钢件用环保型醇酸树脂的性能研究 [J]. 铸造, 2018, 67 (7): 584-587.
- [3] 刘瑞杰, 谭卫红, 周永红, 等. 腰果酚改性甲阶酚醛树脂的合成及其泡沫性能研究 [J]. 生物质化学工程, 2013 (5): 30-34.
- [4] 张璇, 刘扬, 罗丹妮, 等. 腰果酚/三聚氰胺改性酚醛树脂的制备 [J]. 胶体与聚合物, 2012 (2): 78-80.
- [5] 马文, 何龙, 韩文. 环保抗湿型自硬呋喃树脂的研发及应用 [J]. 铸造设备与工艺, 2014 (5): 39-41.
- [6] 杜震. 提高酚醛改性呋喃树脂粘结强度的研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2015.
- [7] 韩金仓, 王志国, 雷洪艳, 等. 腰果酚/聚乙烯醇改性酚醛树脂的制备 [J]. 当代化工, 2014 (8): 1677-1678.

Study on Properties of Cardanol Modified Furan Resin

XIONG Gao-hu

(Sichuan Dongshu New Material Co., Ltd., Deyang 618000, Sichuan, China)

Abstract:

Cashew phenol popularly know as cardanol is a monohydroxyl phenol. In the present research, the reaction ratio between cashew phenol and paraformaldehyde was studied. The effect of cardanol-phenol mixture, a substituted phenol by cardanol, in different ratios, on the density, viscosity and other physical and chemical indexes of furan resin were analyzed. In addition, technological properties of the cardanol modified resin, such as gas evolution and strength, were tested. The results show that the reaction ratio of cardanol to paraformaldehyde was 12/50; when the ratio of cardanol to phenol (C/P ratio) was 50%, the best properties of the resin were obtained. For the standard sand and recovery sand, the ratio σ of working time t_k to stripping time t_q was 0.13 and 0.24 respectively, and the strength was 1.74 MPa and 0.83 MPa respectively, which can meet the production requirements. Since the cost of cardanol is about half of phenol, the production cost can be reduced by 560 yuan/ton.

Key words:

cardanol; furan resin; casting; green; environmental protection; strength