

# 腰果酚改性酯固化酚醛树脂的研究及性能表征

张 林, 张 丽, 翟保利, 熊高虎, 苟鹏飞, 肖 毅

(四川东树新材料有限公司, 四川德阳 618000)

**摘要:** 铸造造型用酯固化酚醛树脂有使用气味小、溃散性好、操作方便、不含有害元素等优点, 并且在强度方面具有高温“二次固化”的特性, 特别适用于铸钢件的生产。本研究中的腰果酚改性酯固化酚醛树脂拉伸强度达到1.024 MPa, 可使用时间达到5~70 min。腰果酚改性后, 酚醛树脂在耐热性、抗湿性上更为优异。改性树脂的工艺性能测试结果表明, 温度与固化剂的种类对改性树脂的脱模时间影响非常明显; 加入量方面, 固化剂最优使用量为25%, 树脂的最优使用量为1.5%~2.0%。

**关键词:** 酯固化酚醛树脂; 腰果酚; 耐热性; 抗湿性

铸造用酯固化酚醛树脂用于铸造造型(芯)的方法简称 $\alpha$ -Set法, 是20世纪70年代由英国Borden公司发明<sup>[1]</sup>。 $\alpha$ -Set法在欧洲、美、日等国得到广泛应用, 是生产大中型铸钢件较好的造型材料, 被铸造业推崇为21世纪的新型材料。我国从20世纪90年代开始对该方法进行推广, 主要是在大、特大重型铸件、矿山机械件、小型水泵复杂件等行业进行了推广应用, 但至今在我国铸造行业使用酯硬化碱性酚醛树脂砂工艺的还是相对较少, 主要原因是碱性酚醛树脂的抗拉强度相对偏低、粘度高, 造型过程中树脂的加入量相对较多, 造型成本有待降低。但同样酯固化碱性酚醛树脂用于铸造造型具有许多的优点, 同酸固化自硬呋喃树脂相比, 它不含氮、硫、磷等对铸件有害的元素。另外, 在高温浇注时具有“二次固化”和良好的退让性, 可防止铸钢件出现热裂。目前, 它是作为球墨铸铁件、铸钢件最为理想的造型(芯)材料之一<sup>[2]</sup>。

酯固化碱性酚醛树脂, 主要是在碱作用下苯酚与甲醛反应, 合成具有甲阶热固性酚醛树脂<sup>[3]</sup>。它具有较低分子量, 其中碱在合成过程中既是催化剂, 又是降低树脂粘度的分散剂, 同时又是促进有机酯水解、发生固化反应的促进剂。酯固化酚醛树脂生产过程简单, 无废水等污染环境的物质排出, 在环保要求严格的当今, 生产优势日益突出。

随着近年来石油化工资源的价格攀升, 资源减少, 生物质化工原料日益受到重视。本研究所采用的腰果酚主要是通过腰果壳液(cashew nut shell liquid, CNSL)经过脱羧基处理后得到。腰果酚同苯酚相比较, 主要在苯环的间位上存在一个长烷基链, 长烷基使得采用腰果酚合成的高分子树脂具有较好的抗湿性能, 并且在耐热性能上具有一定的提升<sup>[4-5]</sup>。腰果酚用于改性酚醛树脂的报道已有一些, 但对酯固化酚醛树脂并没有报道, 故本研究采用腰果酚对酯固化酚醛树脂进行改性, 并对其改性工艺进行了相关研究。

## 1 试验部分

### 1.1 试验用材料

腰果酚、苯酚、工业甲醛(37.0%)、多聚甲醛、NaOH水溶液(30%)、KOH水溶液(50%)、降醛剂、硅烷偶联剂和自制快、中、慢速酯固化剂。

作者简介:

张 林(1985-), 男, 工程师, 从事高分子合成及应用方面工作。E-mail: dy\_zlin@163.com

中图分类号: TG221

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2019)09-1016-05

收稿日期:

2018-12-24 收到初稿,  
2019-01-30 收到修订稿。

## 1.2 试验用仪器设备

1 000 mL四口圆底烧瓶、温度计（0~200 ℃）、IKA RW20型电动搅拌器、SL3011电子天平（5 000 g）、BROOKFLELD DV3T旋转粘度计、SHY树脂砂混砂机、XQY-Ⅱ型智能型砂强度试验机、DDS-307A型pH计、BRUKER TENSOR 27型红外光谱测试仪和METTLER TOLEDO热重分析仪等。

## 1.3 树脂合成工艺

将一定摩尔比的腰果酚、苯酚、工业甲醛（37.0%）及多聚甲醛加入四口烧瓶中，升温至60~70 ℃，然后采用滴加的方式将一定量50%的氢氧化钾在2~3 h之内加入烧瓶中；滴加完成后开始升温，在90~100 ℃保温2 h；保温完成后，将温度降低至50 ℃以下，再加入一定量50%的氢氧化钾与30%的氢氧化钠，搅拌20 min，50 ℃以下加入除醛剂、硅烷偶联剂搅拌10 min，完成制备。

## 1.4 性能测试

使用上述方法合成得到的产品，按照行业标准JB/T 11739—2013《碱性酚醛树脂》进行物化性能及工艺性能测试，测试结果见表1和表2。合成得到的产品粘度、残醛等均满足国标，而且产品在客户现场使用表现出粘度合适，混合好的砂流动性好，容易充实，现场的气味小，现场环境也得到较大的改善。在工艺性能方面，通过调整酯固化剂的不同比例得到快、中、慢三型固化剂，固化速度可满足不同可使用时间要求，通过本方法合成的树脂拉伸强度好，通过测试均在0.9 MPa以上。

# 2 结果分析及讨论

## 2.1 红外光（IR）对腰果酚改性酯固化酚醛树脂结构表征

图1为腰果酚改性前后酯固化酚醛树脂IR谱图。从图中可以看出，改性与未改性树脂的红外光谱图大致一致，主要是改性树脂在2 932  $\text{cm}^{-1}$ 亚甲基不对称伸缩振动吸收峰；3 071  $\text{cm}^{-1}$ 甲基不对称伸缩振动吸收峰的强度大于未改性树脂的吸收峰强度，主要原因在于腰果酚结构中存在一个 $-\text{C}_{15}\text{H}_{31}$ 的长链烷基，通过合成嫁接入分子结构中后，通过红外表针，表现出现象为以上两吸收峰强度增强。可以说明腰果酚成功地嫁接入碱性酚醛树脂的分子结构中。

## 2.2 腰果酚改性酯固化酚醛树脂耐热性能研究

图2为腰果酚改性前后碱性酚醛树脂热重分析图。进行测试前，分别采用三醋酸甘油酯作为固化剂进行

固化，并且在100 ℃恒温24 h后，再进行测试。从图中可以看出，失重分为两个阶段，第一阶段为室温升至220 ℃，改性后的树脂失重22.27%，未改性树脂失重为16.9%；第二阶段为220~510 ℃，改性后的树脂失重45.01%，未改性树脂失重47.01%。但是从图中可以看出，第二阶段未改性树脂的快速失重温度从260 ℃开始，而改性树脂的快速失重温度从310 ℃开始。以上现象可以说明，通过腰果酚改性以后的碱性酚醛树脂较未改性的树脂耐热性更好，在实际应用中高温强度的保持会更持久，在造型中采用改性树脂造型对铸件形状保持有改善作用。

## 2.3 腰果酚改性碱性酚醛树脂抗湿性能研究

抗湿性能研究按照JB/T 11739—2013进行。首先制备“8”字样，制备好以后，一组放置在湿度为40%的恒温室中，一组放入干燥器中进行后固化。干燥器下部放入纯净水，保持干燥器中湿度在100%，并且放在

表1 腰果酚改性酯固化酚醛树脂的物化性能  
Table 1 Physicochemical properties of cardanol modified ester cured phenolic resin

密度 / $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	粘度(25℃) / $(\text{mPa} \cdot \text{s})$	pH值	残醛/%
1.259	103.0	12.9	0.09

表2 腰果酚改性酯固化酚醛树脂的工艺性能  
Table 2 Technological properties of cardanol modified ester cured phenolic resin

	固化剂类型		
	快速	中速	慢速
可使用时间/min	5~10	20~40	50~70
拉伸强度/MPa	0.941	0.936	1.024

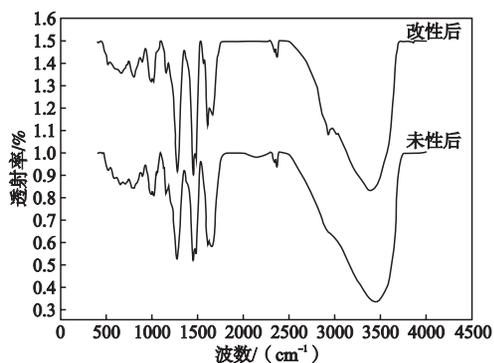


图1 腰果酚改性前后酯固化酚醛树脂红外光谱图  
Fig. 1 IR spectra of ester cured phenolic resin before and after cardanol modification

20 ℃的恒温室中, 放置24 h进行拉伸强度的测试。

图3为腰果酚改性碱性酚醛树脂的抗湿性研究图。可以看出, 通过腰果酚改性后的碱性酚醛树脂24 h拉伸强度均在0.8 MPa以上, 而未改性树脂的24 h强度在0.7 MPa左右, 低于改性后的树脂。通过分析表明, 出现此种现象的主要原因是由于酯固化酚醛树脂通过腰果酚改性后, 分子链结构中通过腰果酚带入了 $-C_{15}H_n$ 这样的长链烷基疏水结构, 增强树脂的疏水性能, 故改性后的树脂抗湿性得到了改善。

## 2.4 树脂工艺性能研究

试验按照JB/T 11739—2013进行试样制备, 树脂加入量为1.5%, 固化剂加入量为25%。测试室温20 ℃, 湿度在40.0%进行制备试样。

### 2.4.1 树脂加入量对拉伸强度的影响

图4为树脂加入量对拉伸强度的影响图, 试样测试按照放置2 h、12 h、24 h进行力学性能测试。从图中表明, 随着树脂的加入量的增加, 砂型的拉伸强度也随之增加, 在树脂加入量超过2.5%后, 强度的增加趋势变缓, 可以看出无论放置时间多长, 加入量过少强度均较低, 2 h的拉伸强度在0.17~0.61 MPa之间; 12 h的拉伸强度在0.41~0.99 MPa之间; 24 h的拉伸强度在0.436~1.17 MPa之间。通过分析知道, 树脂加入量过少, 型砂不能够被树脂有效的包裹, 以致在固化过程中形成的树脂交联网状结构不牢固, 反应出来即时力学性能过低; 当树脂加入量达到一定量后, 树脂充分包裹砂, 固化过程形成牢固的网状结构, 表现出来强度优异, 但是树脂过量加入后, 树脂砂粘度增加, 不易混合均匀, 并且砂表面树脂过量, 均造成砂型强度不会持续增加。通过试验, 得出树脂加入量在1.5%~2.0%较为合适, 并且拉伸强度满足使用要求。

### 2.4.2 固化剂加入量对拉伸强度及脱模时间的影响

图5为固化剂加入量对树脂拉伸强度及脱模时间影响, 固化剂采用三醋酸甘油酯。从图中可以看出, 随着固化剂加入量的增加, 树脂24 h拉伸强度也随之增加; 当固化剂用量在25%时, 拉伸强度达到最大值0.94 MPa; 继续添加固化剂, 拉伸强度降低。此外, 随着固化剂加入量的增加, 脱模时间也随之缩短; 当加入量在25%时, 脱模时间缩短为41 min; 继续增加固化剂量, 脱模时间变化变缓。图中现象说明, 固化剂的用量增加时, 与固化剂反应的树脂也越来越多, 树脂的交联度增加, 强度也随着增加; 当加入量达到25%时, 达到最优, 再增加固化剂, 由于过多的固化剂不利于酯类的水解, 树脂反应不充分; 另外, 过多的固化剂使得树脂砂体系增加了过多的小分子, 使得拉伸强度降低。当固化剂加入量在25%时, 树脂与固化剂比

例达到最优, 树脂能够充分反应, 再增加固化剂对脱模时间的影响已不明显。因此, 固化剂的最优加入量为25%。

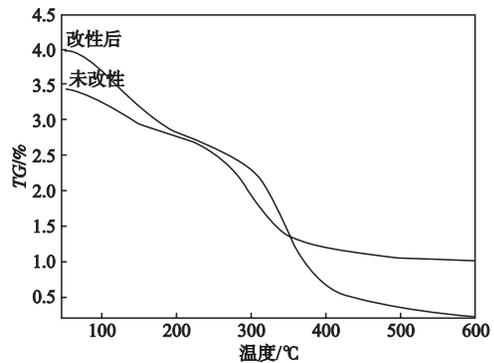


图2 腰果酚改性前后酯固化酚醛树脂热重分析图谱  
Fig. 2 TG spectra of ester cured phenolic resin before and after cardanol modification

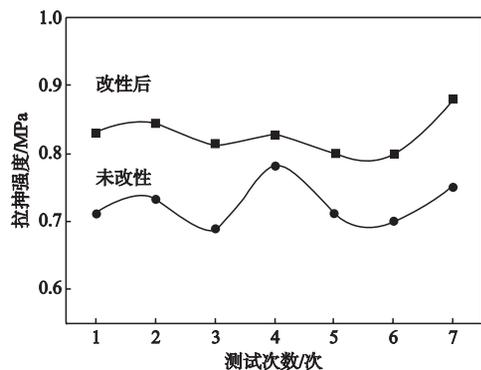


图3 腰果酚改性前后碱性酚醛树脂的抗湿性  
Fig. 3 Humidity resistance of ester cured phenolic resin before and after cardanol modification

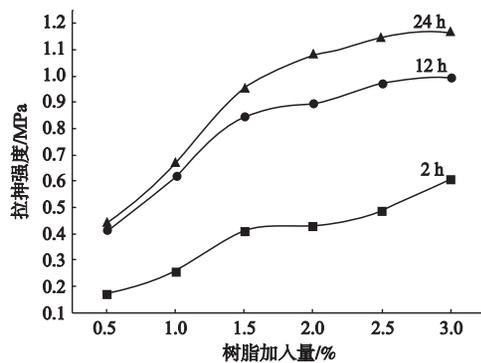


图4 树脂加入量对拉伸强度的影响  
Fig. 4 Effect of resin content on tensile strength

### 2.4.3 固化剂类型对脱模时间的影响

图6为固化剂类型对树脂脱模时间的影响图。固化剂采用碳酸丙烯酯、1, 4- $\gamma$ 丁内酯、三醋酸甘油酯、二元酯、己二酸二甲酯五种酯类, 树脂砂混合好以后做成10 cm  $\times$  15 cm  $\times$  5 cm的树脂砂型进行脱模时间的测试。从图中可以看出, 五种酯类对改性树脂的脱模时间影响顺序为: 碳酸丙烯酯 > 1, 4- $\gamma$ 丁内酯 > 三醋酸甘油酯 > 二元酯 > 己二酸二甲酯, 其中在试验条件下, 固化剂加入量20%, 碳酸丙烯酯的脱模时间为8 min, 己二酸二甲酯的脱模时间为360 min。出现此现象的原因主要是碳酸丙烯酯的环状结构在OH<sup>-</sup>的作用下容易水解, 水解后可以快速引发酚醛树脂的链增长反应, 达到固化的效果, 而已二酸二甲酯的己二酸根由于存在较长的烷基, 可以对结构上的羰基提供电子, 形成共轭, 故在OH<sup>-</sup>的作用下水解远远小于碳酸丙烯酯。

### 2.4.4 反应温度对脱模时间的影响

图7为反应温度对树脂脱模时间的影响图。固化剂采用三醋酸甘油酯、二元酯, 先将所需标准砂放入烘箱恒温至所需温度, 将恒温室温度开至所需温度, 室内高温无法满足则将室温恒温至最高, 树脂砂混合好以后快速做成10 cm  $\times$  15 cm  $\times$  5 cm的树脂砂型, 放置要求温度的烘箱内进行恒温测试。图中脱模时间长的为采用二元酯作为固化剂进行试验的变化趋势图, 脱模时间短的为三醋酸甘油酯为固化剂进行的试验。图中可以看出, 随着温度的增高, 改性酚醛树脂在两种固化剂作用下的脱模时间均急剧缩短, 特别是二元酯的变化趋势十分明显; 随着温度的增加, 脱模时间从276 min缩短至30 min。出现这种现象的主要原因是由于酯类在碱性环境下为易水解结构, 随着温度的升高, 水解反应的加剧, 反映至脱模时间上则为脱模时间的缩短, 所以在使用改性酯固化酚醛树脂时, 应当特别注意温度的变化, 根据温度的变化适当地调整固化剂的类型, 以满足现场的使用要求。

## 3 结论

(1) 采用腰果酚对酯固化酚醛树脂进行改性, 研究了改性工艺, 得到改性后的酯固化酚醛树脂, 改性树脂残醛0.09%, 拉伸强度高达到1.024 MPa, 可使用时间范围广达到5~70 min。

(2) 通过红外光谱对腰果酚改性酯固化酚醛树脂进行测试, 显示成功将腰果酚接入酚醛树脂结构中; 通过热重分析测试, 说明腰果酚改性酯固化酚醛树脂的耐热性优于未改性树脂; 通过对改性树脂的抗湿性能研究表明, 通过腰果酚改性树脂的抗湿性能得到了提升。

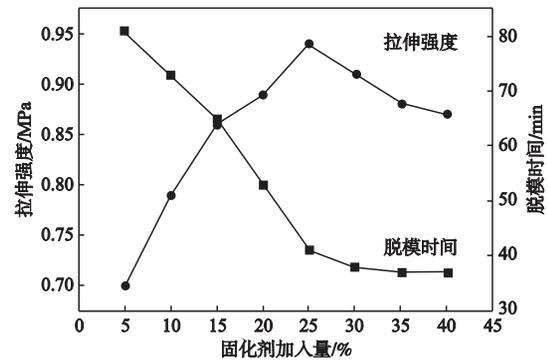


图5 固化剂加入量对拉伸强度及脱模时间的影响

Fig.5 Effect of curing agent dosage on tensile strength and demoulding time

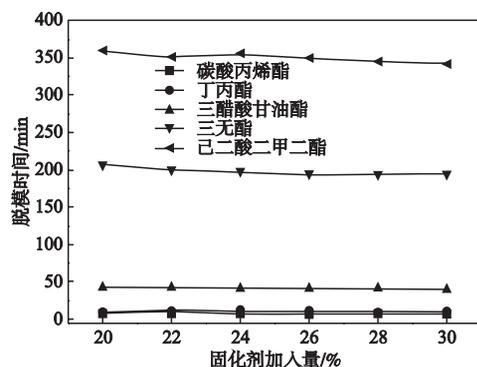


图6 固化剂类型对树脂脱模时间的影响

Fig. 6 Effect of curing agent type on demoulding time

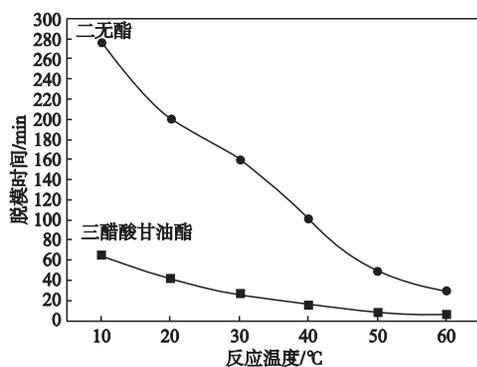


图7 反应温度对树脂脱模时间的影响

Fig. 7 Effect of reaction temperature on demoulding time

(3) 对腰果酚改性酯固化酚醛树脂的工艺性能研究表明, 温度对改性酯固化酚醛树脂的脱模时间影响非常明显; 改性树脂的固化剂最优使用量为25%, 树脂的最优使用量为1.5%~2.0%。不同种类酯对改性酯固化酚醛树脂脱模时间的影响研究显示, 按照碳酸丙烯酯 > 1, 4- $\gamma$ 丁内酯 > 三醋酸甘油酯 > 二元酯 > 己二酸二甲酯的顺序影响脱模时间。

**参考文献:**

- [1] 韩文, 何龙, 杨洋, 等. 铸造用改性酯固化碱性酚醛树脂的工艺研究 [J]. 铸造, 2014 (9): 954-960.
- [2] 李世成, 李汉锟, 康晓明, 等. 大型铸钢件用酯硬化碱性酚醛树脂粘结剂系统的开发研究 [J]. 铸造, 2011 (8): 735-738.
- [3] 黄仁和, 王金良, 张宝平. 酮醛缩合物改性酯固化碱性酚醛树脂研究 [J]. 铸造, 2015 (7): 669-675.
- [4] 胡立红, 李书龙, 刘欣, 等. 腰果酚改性酚醛树脂的合成研究 [J]. 生物质化学工程, 2008 (2): 11-14.
- [5] 刘国际, 张勇, 刘伟, 等. 腰果酚的应用研究进展 [J]. 材料导报, 2012 (5): 90-94.

---

## Cardanol Modified Ester Cured Phenolic Resin and Its Performance Characterization

ZHANG Lin, ZHANG Li, ZHAI Bao-li, XIONG Gao-hu, GOU Peng-fei, XIAO Yi  
(Sichuan Dongshu New Materials Co., Ltd., Deyang 618000, Sichuan, China)

**Abstract:**

Ester-cured phenolic resin for mold sand has the advantages of small odor, good collapsibility, easy operation, no harmful elements, and high temperature "secondary curing" characteristics in strength. It is especially suitable for the production of steel castings. In this study, the tensile strength of phenolic resin cured with cardanol modified ester reached 1.024 MPa, and the working time ranged from 5 to 70 min. After modification with cardanol, phenolic resin has better heat and moisture resistance. The technological properties of the modified resin were tested. The results showed that the temperature and the type of curing agent had a significant effect on the release time of the modified resin. The optimum amount of curing agent and resin was 25% and 1.5%-2.0%, respectively.

**Key words:**

ester cured phenolic resin; cardanol; heat resistance; moisture resistance

---