

# 改性苯并恶嗪树脂制备铸造用覆膜砂的研究

刘朝政, 张 娟, 郭畅畅, 卞宇航, 单清雯

(河北科技大学化学与制药工程学院, 河北石家庄 050018)

**摘要:** 合成了改性苯并恶嗪树脂, 用其代替酚醛树脂制备铸造用覆膜砂, 优化树脂合成和混砂条件, 并筛选了六种固化剂。结果表明: 苯并恶嗪树脂的最佳改性工艺为添加3%的水杨酸和4%的3-氨基丙基三乙氧基硅烷,  $ZnCl_2$ 为最佳固化剂; 改性后树脂聚合速度是56 s; 覆膜砂在230 °C下固化4 min时覆膜砂性能最好, 其中热态抗拉强度达到0.45 MPa, 常温抗拉强度达到1.85 MPa, 强度与酚醛树脂混制的覆膜砂相当, 且烟小味小。

**关键词:** 苯并恶嗪; 改性; 覆膜砂; 固化剂

苯并恶嗪(或称3, 4-二氢-1, 3-苯并恶嗪, 3, 4-dihydro-1, 3-benzoxazine)是含有由C、N、O三种元素构成六元杂环结构的化合物, 是一类性能优良、特色鲜明的新型热固性树脂体系, 可作为高性能树脂用于多种复合材料成形工艺, 也可以通过分子设计制备出多种性能各异的功能性聚合物<sup>[1]</sup>。此类树脂具有较低的熔融粘度, 便于加工塑型; 聚合时无小分子放出, 制品孔隙率低; 良好的电气性能、力学性能和阻燃性能。因此, 苯并恶嗪树脂已广泛用于阻燃材料、电绝缘材料、电子封装材料和纤维增强的复合材料等多个领域<sup>[2-6]</sup>。

目前, 铸造业大多采用价格便宜、砂芯成形后具有短暂热塑性的酚醛树脂作为覆膜砂粘结剂, 这种酚醛缩聚体系固化反应中有水分子放出而且气味较大, 树脂覆膜温度比较高, 强度比较低<sup>[7-8]</sup>。与缩聚反应体系不同, 苯并恶嗪开环聚合体系最大的特点是固化过程中没有小分子放出<sup>[9-10]</sup>。但是, 苯并恶嗪树脂最大的缺点是聚合速度太慢, 不适合覆膜砂。本研究是为了解决苯并恶嗪树脂聚合速度慢的问题, 在合成过程中通过添加促进剂来加快树脂的聚合速度, 使其能应用于覆膜砂。应用共混改性<sup>[11-12]</sup>的方法成功合成一种改性苯并恶嗪树脂, 将其用于铸造工业中覆膜砂粘结剂, 并详细考察了树脂及覆膜砂试样的性能。

## 1 试验部分

### 1.1 试验原料

多聚甲醛( $(CH_2O)_n$ )、双酚A( $C_{15}H_{16}O_2$ )、氯化锌( $ZnCl_2$ )、氯化铁( $FeCl_3$ )、氯化镁( $MgCl_2$ ), 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 苯胺( $C_6H_7N$ )、草酸( $H_2C_2O_4$ )、丁二酸( $C_6H_{10}O_4$ ), 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂; 硬脂酸钙( $C_{36}H_{70}CaO_4$ )、水杨酸( $C_7H_6O_3$ ), 工业级, 河北丰联精细化工有限公司; 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(硅烷偶联剂KH-550), 工业级, 盖州市恒大化工有限责任公司。

### 1.2 树脂合成

原料甲醛、苯胺、双酚A按照摩尔比4.2:2:1称取。先把甲醛和苯胺加入到三口烧瓶中, 冰水浴搅拌1 h后, 加入双酚A并缓慢加热(大约2 °C/min)至指定温度, 此时保温反应2 h, 然后在真空度-0.085 MPa下减压脱水至不再有气泡产生。随后加入一定比重的改性剂A和改性剂B(均占树脂总质量)进行共混改性, 直至搅拌均匀

#### 作者简介:

刘朝政(1996-), 男, 满族, 硕士生, 从事覆膜砂方面的研究。E-mail: chaozheng96@163.com

#### 通讯作者:

张 娟, 女, 教授。E-mail: mytomorrow@126.com

中图分类号: TG221

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2020)

05-0480-05

#### 基金项目:

国家自然科学基金项目(21106032); 河北省教育厅项目(ZD2016064; 2017102002381)。

#### 收稿日期:

2019-09-29 收到初稿,

2019-11-21 收到修订稿。

后, 停止反应倒出。其中, 改性剂A为水杨酸, 改性剂B为硅烷偶联剂KH-550。树脂的合成路线和固化原理如图1所示。

聚合速度测试按标准JB/T 8834—2013<sup>[13]</sup>中规定的方法执行。软化点测试按标准GB/T 8146—2003<sup>[14]</sup>中规定的方法执行。

### 1.3 覆膜砂的制备

覆膜砂制备方法: 原砂加热至130 ℃, 加入3%的树脂(占原砂重), 搅拌30~40 s后加入一定量的促进剂(占树脂重), 搅拌60 s左右加入3%的硬脂酸钙(占树脂重), 继续搅拌至砂温降至50 ℃左右。放料, 得到覆膜砂成品。覆膜砂测试项目主要是覆膜砂制成“8”字型标准试样的热态抗拉强度、常温抗拉强度以及发气量和熔点。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成树脂的红外光谱

首先, 对合成的树脂进行红外光谱分析, 其红外光谱图如图2所示。

图谱上出现的在3 400  $\text{cm}^{-1}$ 是氢键结合的主伸缩振动峰, 2 938  $\text{cm}^{-1}$ 处的峰为两苯环之间的异丙基上的甲基伸缩振动的特征峰。1 600  $\text{cm}^{-1}$ 、1 499  $\text{cm}^{-1}$ 和1 453  $\text{cm}^{-1}$ 为苯环骨架振动的特征峰。1 325  $\text{cm}^{-1}$ 为C-O-C不对称伸缩振动特征峰, 1 085  $\text{cm}^{-1}$ 为C-O-C对称伸缩振动特征峰, 1 159  $\text{cm}^{-1}$ 为C-N-C的不对称伸缩振动特征峰, 946  $\text{cm}^{-1}$ 为恶嗪环的特征峰, 1 235  $\text{cm}^{-1}$ 为恶嗪环上 $\text{CH}_2$ 摇摆振动特征峰, 1 400  $\text{cm}^{-1}$ 到1 200  $\text{cm}^{-1}$ 之间出现的五个特征吸收峰证明了合成产物中恶嗪环的存在。另外823  $\text{cm}^{-1}$ , 755  $\text{cm}^{-1}$ 和694  $\text{cm}^{-1}$ 为苯环上=C-H的弯曲振动的特征峰。证明苯并恶嗪树脂合成成功, 随后, 对苯并恶嗪树脂进行改性。

### 2.2 合成树脂的改性

选用两种改性剂, 分别改变改性剂A、B的加入量, 排列组合制备了12种改性苯并恶嗪树脂。通过比较聚合速度和软化点, 筛选出聚合速度快, 软化点高的树脂才适用于覆膜砂粘结剂。结果见表1。从表中可以看出, 只改变改性剂A加入量不改变B加入量时, 聚合速度随着A的变化量增加而减小, 但加入量2%到3%之间的变化量不如1%到2%之间的变化量大。软化点温度也随之升高。当A的加入量为3%时, B的加入量由3%增加到4%的过程中聚合速度变化量只有2 s, 软化点也只有3 ℃的变化。一味增加B的加入量并不能明显提高树脂的性能, 综合考虑筛选出改性剂A、B添加量为3%和4%时作为最佳改性条件, 此条件下树脂的聚合速度是50 s, 软化点是93 ℃, 满足行业标准JB/T

8834—2013中的技术要求。

### 2.3 固化剂的筛选

树脂固化过程中可加入一些促进剂来加快树脂固化<sup>[15-17]</sup>。在用树脂混制覆膜砂的过程中, 固化剂是一种很常见的辅助材料, 固化剂的加入量也常常影响覆膜砂的各项性能。固化剂加入量过高会导致覆膜砂生产过程中产生结块现象, 生产出的砂芯表面粗糙, 模具成品率大大降低; 而固化剂加入量过少, 则容易导致覆膜砂热态抗拉强度和常温抗拉强度不符合生产要

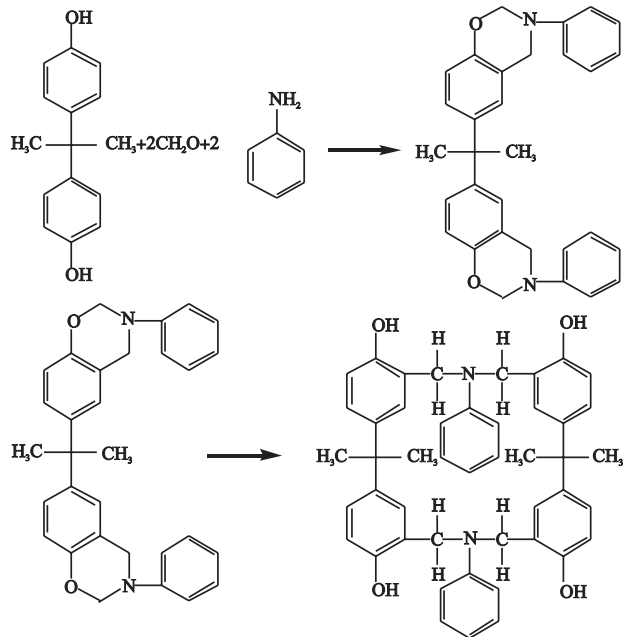


图1 树脂合成路线和开环固化机理

Fig. 1 Resin synthesis route and ring-opening curing mechanism

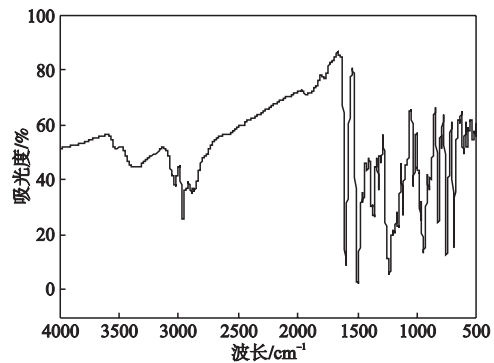


图2 苯并恶嗪树脂FI-IR图谱

Fig. 2 FI-IR of benzoxazine resin

求, 做不出合格的铸件<sup>[18-19]</sup>。目前, 酚醛树脂固化剂主要用的是乌洛托品(即六次甲基四胺)<sup>[20]</sup>。乌洛托品是覆膜砂生产过程中常见的一种固化剂, 其主要的的作用是在酚醛树脂附着在砂子的表面过程中, 通过分解出来的次甲基桥把酚醛树脂分子连接起来, 使树脂大分子链状结构交联成为网状结构。但是, 乌洛托品在分解的过程中, 也会分解出氨气, 影响生产环境。由于苯并恶嗪树脂属于开环聚合, 和酚醛树脂固化原理不同, 因此, 苯并恶嗪固化不用乌洛托品, 避免了环境的污染, 改善了工人的生产环境。可以促进苯并恶嗪树脂开环聚合的促进剂有很多, 本试验选用几种无腐蚀性的无机盐和有机酸为固化促进剂, 加入量为5%, 结果见表2。其中,  $ZnCl_2$ 的促进效果最好, 因此本研究考察了 $ZnCl_2$ 的用量对树脂聚合速度的影响。

#### 2.4 固化促进剂加入量对聚合速度的影响

固化促进剂的用量对树脂的聚合速度的影响结果如图3所示。从图中可以看出, 当固化促进剂加入量从5%增加到10%, 聚合速度由93 s缩短到56 s, 说明树脂的聚合速度与固化剂量的多少有着直接的关系。整体看来, 当固化剂加入量在10%之内, 树脂的聚合速度变化较为明显, 加入量超过10%后, 树脂的聚合速度变化不大, 所以此树脂固化剂的最佳加入量是10%, 聚合速度是56 s, 达到标准JB/T 8834—2013中铸造覆膜砂用酚醛树脂按聚合时间分类中的M(中速)级别。

#### 2.5 覆膜砂固化温度和固化时间的影响

使用上述最佳改性条件下生产的树脂, 加入10%的固化剂混制覆膜砂, 测试固化温度和固化时间的影响。固化温度采用210 °C、230 °C和250 °C三个温度点, 固化时间分别是2 min、4 min和6 min(每个温度点时间点都制备了3组试样, 表中的数据均是取自平均值)来制备“8”字型标准试样, 试样热态抗拉强度和常温抗拉强度的测试按JB/T8583—2008<sup>[21]</sup>中规定执行。由表3测量数据可知, 随着固化温度的升高, 保温时间的延长, 试样的热态抗拉强度和常温抗拉强度都逐渐增大。温度230 °C与250 °C试样性能比温度210 °C与230 °C之间试样性能的差距小。当固化时间延长到4 min, 温度230 °C和250 °C试样的热态抗拉强度同样为0.45 MPa, 常温抗拉强度甚至下降了0.05 MPa。当时间从4 min延长至6 min时, 常温抗拉强度和热态抗拉强度均无明显变化, 常温抗拉强度为1.85 MPa, 热态抗拉强度为0.45 MPa。因此, 选择230 °C、固化4 min为覆膜砂的最佳固化条件。

此外, 表4是覆膜砂试样在最佳固化条件下的熔点和发气量的数据。其中, 覆膜砂熔点的测定按JB/T 8834—2013中规定执行, 覆膜砂发气量的测定按JB/T

8583—2008中规定执行。可以看出, 这种覆膜砂的熔点符合标准JB/T 8583—2008中5.1.3的技术要求。发气量只相当于普通覆膜砂发气量的一半, 所以可以满足运输、储存和浇注的要求。

表1 改性剂A和B的加入量对树脂的聚合速度和软化点的影响

Table 1 Effects of the addition amount of modifiers A and B on the polymerization rate and softening point of resin

因素	A/%	B/%	聚合速度/s	软化点/°C
A	1	1	112	67
A	2	1	81	76
A	3	1	72	78
A	4	1	70	77
B	3	1	72	78
B	3	2	66	82
B	3	3	52	90
B	3	4	50	93

注: A水杨酸; B硅烷偶联剂KH-550。

表2 不同固化促进剂对树脂聚合速度的影响  
Table 2 Effects of different curing accelerators on the polymerization rate of resin

促进剂	聚速/s
$FeCl_3$	98
$ZnCl_2$	93
$MgCl_2$	95
草酸	95
丁二酸	94
对甲苯磺酸	99

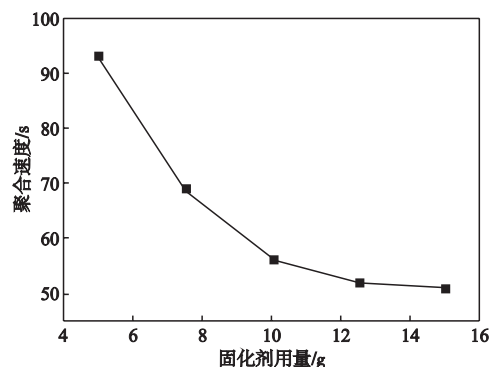


图3 固化促进剂用量对聚合速度的影响  
Fig. 3 Effect of the amount of curing accelerator on the polymerization rate of resin

表3 固化温度和固化时间对抗拉强度的影响  
Table 3 Effects of curing temperature and curing time on tensile strength

固化温度/℃	固化时间/min	热态抗拉强度/MPa	常温抗拉强度/MPa
210	2	0.1	1.2
	4	0.2	1.2
	6	0.2	1.35
230	2	0.25	1.6
	4	0.45	1.85
	6	0.45	1.85
250	2	0.3	1.6
	4	0.45	1.8
	6	0.5	1.8

表4 覆膜砂试样熔点和发气量  
Table 4 Melting point and gas evolution of precoated sand sample

熔点/℃	发气量/(mL·g <sup>-1</sup> )
90	6.56

### 3 结论

(1) 在合成过程中对苯并恶嗪树脂进行改性,使其能满足覆膜砂制备的应用。

(2) 3%的水杨酸和4%的硅烷偶联剂KH-550(均占树脂质量)作为改性剂的最佳添加条件。筛选了六种固化促进剂,ZnCl<sub>2</sub>的促进效果最佳,加入量为10%时,聚合速度可达56 s,满足覆膜砂的基本使用要求。

(3) 在最佳改性条件下,考察了固化温度和固化时间,最佳制模温度230℃、制模时间4 min的条件下制得的覆膜砂的热态抗拉强度达到0.45 MPa,常温抗拉强度达到1.85 MPa,强度与酚醛树脂混制的覆膜砂相当。

(4) 混制过程没有使用乌洛托品,使得制模过程中气味很小。熔点与酚醛树脂混制的覆膜砂接近,发气量远低于酚醛树脂混制的覆膜砂。因此,苯并恶嗪树脂应用在覆膜砂行业与酚醛树脂相比有着很大的优势和潜力。

#### 参考文献:

- [1] 顾宜. 苯并恶嗪树脂:一类新型热固性工程塑料[J]. 热固性树脂, 2002, 17(2): 31-34.
- [2] ISHIDA H, AGAG T. Handbook of benzoxazine resins[M]. Amsterdam: Elsevier, 2011: 3-8.
- [3] 王芳芳, 黑东盛. 热固性树脂的固化动力学影响因素研究进展[J]. 塑料助剂, 2016(2): 15-19.
- [4] ZHANG H C, LI M, DENG Y Y, et al. A novel polybenzoxazine containing styrylpyridine structure via the knoevenagel reaction[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(19): 40823.
- [5] 徐平来, 李娟, 李晓倩. 热固性树脂基复合材料的回收方法研究进展[J]. 工程塑料应用, 2013, 41(1): 100-104.
- [6] 李晓燕, 任圆, 甘文君. 热固性树脂的增韧进展[J]. 热固性树脂, 2010, 25(5): 41-46.
- [7] 李未康, 张娟, 孙爽, 等. 铸造用酚醛树脂聚合速度的影响因素研究[J]. 铸造, 2018, 67(1): 55-57.
- [8] 黄仁和, 张苏静. 覆膜砂用酚醛树脂的合成新工艺研究[J]. 铸造, 2014, 63(8): 848-851.
- [9] LIU Chao, SHEN Dongmei, Rosa María Sebastián, et al. Catalyst effects on the ring-opening polymerization of 1, 3-benzoxazine and on the polymer structure[J]. Polymer, 2013, 54(12): 2873-2878.

- [10] 冀运东, 王继辉, 白会超. 开环聚合酚醛树脂制备覆膜砂的研究[J]. 铸造, 2008(4): 388-390.
- [11] SANTHOSH KUMAR K S, REGHUNADHAN NAIR C P, SADHANA R, et al. Benzoxazine-bismaleimide blends: curing and thermal properties[J]. European Polymer Journal, 2007, 43(12): 5048-5096.
- [12] 赵培, 朱蓉琪, 顾宜. 苯并恶嗪/PEI共混体系性能的初步研究[J]. 材料工程, 2009, 53(S2): 458-460.
- [13] JB/T 8834—2013 铸造覆膜砂用酚醛树脂[S]. 北京: 机械工业出版社, 2013.
- [14] GB/T 8146—2003 松香试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [15] 陈玉竹, 储富祥, 范东斌, 等. 复合型酚醛树脂固化剂的研究[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2015, 39(1): 109-113.
- [16] DENG Peng, LIU Yuansen, LIU Yuan, et al. Preparation of phosphorus-containing phenolic resin and its application in epoxy resin as a curing agent and flame retardant[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2018, 29(4): 1294-1302.
- [17] 冀运东, 王继辉, 罗吉荣, 等. 覆膜砂用苯并恶嗪树脂软化-固化性质[J]. 特种铸造及有色合金, 2007(11): 834-836.
- [18] 刁艳利. 高强度低发气量覆膜砂制备工艺及性能研究[D]. 南京: 东南大学, 2017.
- [19] 梁铄, 潘艳平, 刘春玲, 等. 覆膜砂制备工艺的研究[J]. 铸造, 2010, 59(5): 506-509.
- [20] HATFIELD Galen R, MACIEL Gary E. Solid-state NMR study of the hexamethylenetetramine curing of phenolic resins[J]. Macromolecules, 1987, 20(3): 608-615.
- [21] JB/T 8583—2008 铸造用覆膜砂[S]. 北京: 机械工业出版社, 2008.

---

## Study on the Preparation of Precoated Sand for Casting with Modified Benzoxazine Resin

LIU Chao-zheng, ZHANG Juan, GUO Chang-chang, BIAN Yu-hang, SHAN Qing-wen  
(College of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, Hebei, China)

### Abstract:

Modified benzoxazine resin was synthesized and used instead of phenolic resin to prepare precoated sand for casting. The conditions of resin synthesis and sand mixing for industrial production were optimized. Six curing agents were screened. The results show that the optimum modification process of benzoxazine resin is the addition of 3% benzoic acid and 4% 3-aminopropyl triethoxysilane, and optimal curing agent is  $ZnCl_2$ ; the polymerization rate of the modified benzoxazine resin is 56 s. When the coated sand is cured at 230 °C for 4 min, the coated sand has the best performance, in which the thermal tensile strength reaches 0.45 MPa, the normal temperature tensile strength reaches 1.85 MPa, which are equivalent to those of ordinary precoated sand. Additionally, smoke and smell are less than phenolic resin.

### Key words:

benzoxazine; modification; precoated sand; hardener