

热塑性酚醛树脂覆膜砂研究进展

黄宇剑, 王进兴

(苏州兴业材料科技股份有限公司, 江苏苏州 215151)

摘要: 叙述了原砂、热塑性酚醛树脂、固化剂和润滑剂等原材料对覆膜砂性能影响的相关因素及研究进展,介绍了覆膜砂发展现状及前景。

关键词: 覆膜砂; 热塑性酚醛树脂; 进展

Review on Novolak Resin Coated Sand

HUANG Yu-jian

(Suzhou Xingye Materials Technology Co., LTD, Suzhou 215151, Jiangsu)

Abstract: The progress and present situation of resin coated sands were described, the previous research about the influences of novolak resin, original sand, solidified agent and lubricated agent on the properties of resin coated sand were introduced. Furthermore, developing tendency was proposed.

Key words: resin coated sand; novolak resin; progress; developing tendency

1940 年, 德国的 Johannes Carl Adolph Croning 博士开发出用酚醛树脂作为粘结剂的壳型铸造工艺, 并于两年后获得专利^[1]。战后此法作为战利品加以公开, 为铸造业提供了一种划时代的新型造型工艺-壳法覆膜砂工艺, 受到全球铸造工作者的普遍重视。为了纪念 Croning 博士开创性的贡献, 壳法又称为 Croning 法或 C 法^[2]。其工艺过程是在粒表面覆盖一层树脂膜, 造型(芯)时加热固化。最早采用的是热固性树脂, 现在已经发展到用热塑性酚醛树脂、潜伏性固化剂与润滑剂通过一定覆膜工艺配置成覆膜砂。覆膜砂受热时, 粒表面的树脂熔融, 在固化剂作用下, 树脂由线性结构迅速转变为体型结构, 从而使覆膜砂固化成型。

覆膜砂具有以下优点: (1) 可以适宜调控强度, 能满足低强度非铁合金用砂、中强度热芯盒砂和高强度壳芯砂要求; (2) 流动性好, 充型能力强, 可以制造最复杂的砂芯, 如内燃机的缸体、缸盖等; (3) 铸件表面质量优良, 铸件尺寸精度达 CT7-CT8 级, 表面粗糙度 Ra 可达 6.3~12.5 μm ; (4) 溃散性好, 有利于铸件清理, 降低成本; (5) 不易吸潮, 长时间存放强度高, 有利储存、运输。

这些优良的特性使覆膜砂在树脂砂造型市场中占有相当大的份额。覆膜砂一般由热塑性酚醛树脂、固化剂、原砂、润滑剂和添加剂组成。本文将对这些组成部分研究进展加以叙述。

1 热塑性酚醛树脂

覆膜砂壳法工艺的技术关键是采用具有热塑性能的酚醛树脂(novolak)作为粘结剂。热塑性酚醛树脂主要由醛类(甲醛、乙醛、糠醛等) 和酚类(苯酚、甲酚、二甲酚等) 在酸性催化剂作用下缩合而成的直线型或支链型大分子。为了具有热塑性, 酚类与醛类物质质量的比大于 1, 一般摩尔比控制在 1: 0.85~1: 0.60 之间。催化剂主要有酸性催化剂和弱酸盐催化剂。酸性催化剂通常有盐酸、硫酸和磷酸等无机酸和草酸、顺丁烯二酸和邻苯二甲酸酐等有机酸, 弱酸盐催化剂如主要有二价金属钙、镁、锌、铅、钴、镍等的弱酸盐。研究表明, 用有机酸比无机酸催化合成的树脂聚合速度略快、软化点稍高、色泽较好, 更适合铸造; 弱酸盐催化剂如二价金属钙、镁、锌、铅、钴、镍等的弱酸盐适合生成高邻位酚醛树脂^[3]。

自从热塑性酚醛树脂用于壳法工艺铸造,国内外就围绕着满足机械行业发展对铸件质量不断提升的要求,努力提高酚醛树脂的性能,拓宽酚醛树脂的品种,取得了丰硕成果。其主要体现在以下几个方面:

(1) 提高树脂强韧性。酚醛树脂的分子量大小、分子量分布与树脂拉伸强度紧密相关。而康明等人通过研究酚醛树脂流变性对覆膜砂性能的影响,发现当分子质量较低且分布宽,润湿性好,流动性好可以有效提高壳型拉伸强度,因此壳型拉伸强度与树脂的分子质量、润湿性及流动性有密切联系^[4]。纯酚醛树脂存在脆性大、胶接强度低等缺点可以通过改性改善。树脂强韧性的改性既可在树脂合成开始时进行,也可在树脂合成结尾时进行。在树脂合成开始时加入弹性体、热塑性树脂等引入柔性基团是主要的内增塑手段。Tetsuo Haraga 等在酚醛树脂的分子结构引入异氰酸酯结构,从而有效地改善了树脂拉伸强度^[5]。近年来生物质资源腰果壳处理后的腰果酚在化工领域的应用日益受到重视,已有不少腰果酚改性酚醛树脂的报告^[6]。腰果酚有 15 个碳长烷基链,可以适量替代部分苯酚(一般 10%左右)改善酚醛树脂韧性^[7]。Nguyen 等认为腰果酚替代量不大于 15% 时,能显著改善树脂的耐化学性和拉伸强度及弯曲强度^[8]。用腰果酚改性的酚醛树脂,适合用于耐高温覆膜砂。在树脂合成末期改性一般用外增塑剂或硅烷偶联剂来改性,如添加苯胺甲基三乙氧基硅烷。硅烷偶联剂的通式为 $R'Si-OR$, R' 端可与酚醛树脂形成化学键, OR 端可与砂粒形成化学键,提高树脂对砂粒表面的附着力,有效提高覆膜砂强度。

(2) 提高树脂硬化速度。酚醛树脂在合成过程中,分子结构既可形成邻位键合型,也可形成对位或邻-对位混合型。上世纪 50 年代, Benders 研究了不同酚核联接结构的二羟基二苯甲烷与乌洛托品的反应速度,发现邻-邻结构的硬化速度 60 秒,邻-对结构为 240 秒,对-对结构 175 秒^[9]。可见高邻位酚醛树脂的固化速度约比一般性热塑性酚醛树脂快 2~3 倍,适合做快速固化覆膜砂。Fraser 发现用二价金属离子为催化剂能有效形成邻位结构,并认为二价金属离子催化邻位结构的机理是形成螯合环导致的^[10]。研究表明,苯酚与甲醛在 $pH < 3$ 条件下可合成一般热塑性酚醛树脂,而 pH 在 4~6 时,在邻位反应性增大,可合成高邻位热塑性树脂。高邻位树脂聚合速度快,适当降低固化剂乌洛托品加入量也能充分固化;同时软化点比较低,具有良好的覆膜性,因此能以较低的树脂加入量使覆膜砂达较高强度,并显著降低发气量。因此高邻位酚醛树脂也是提高覆膜砂强度的有效方法。康明等人采用二价金属弱盐为催化剂合成出了高邻位酚醛树脂,研究发现二价金属弱酸盐催化剂,大比例的苯酚/甲醛摩尔比及较长的反应时间是保证高邻位配合醛树脂合成的重要因素^[11]。他们把合成的高邻位酚醛树脂能有效地改善工业生产中的脱壳现象,在加入增塑剂后其壳型拉伸强度接近 5.0 MPa^[12]。

(3) 改善树脂的溃散性。在生产铝合金铸件时,一般在 700℃左右浇注,砂芯中心部温度 300~500℃,砂粒表面树脂膜得不到充分燃烧,砂芯残留强度高,溃散性差。减少树脂加入量,牺牲砂芯强度换取溃散性会导致砂芯及铸件废品率提高;保证砂芯强度,用热处理或水爆工艺辅助清砂同样导致废品率提高,铸造成本上升。开发易溃散、高强度酚醛树脂对铝合金铸造有重要意义。覆膜砂溃散的主要机理是酚醛树脂粘结剂联键断裂,砂粒自由流动。在热作用下,酚醛树脂中的 C、H、O、N 等元素生成 CO 、 CO_2 、 H_2O 、 NH_3 等,引起高分子联键断裂。液态金属的浇注温度越高或热处理温度越高,树脂砂芯就越易溃散;粘结剂中 O、N 元素的相对含量越高,砂芯就越易溃散。因此,酚醛树脂中加入某些分解温度较低的材料或酚醛树脂分子结构中多引入氧元素,降低其热稳定性,能有效改善树脂溃散性。Sakota 使用邻苯二甲酸二烯丙酯或间苯二甲酸二烯丙酯的均聚物和酚醛树脂共混,提高了覆膜砂溃散性^[13]。

(4) 降低树脂中游离酚含量。苯酚是一种剧毒物质,在生物学中属细胞原浆毒物,对人类的皮肤粘膜有强烈的腐蚀作用,可经皮肤和呼吸道侵入人体,损伤肾、肝及胰腺,苯酚急性中毒甚至会导致人的中枢神经麻痹而昏迷死亡。含酚的水是世界公认危害大、范围广的工业废水^[14]。采用含有酚的水灌溉蔬菜和粮食等农作物时,含酚量高的废水会造成农作物减产或枯死。在生产热塑性酚醛树脂过程中,由于苯酚相对甲醛过量,产品和废水都含有高浓度的游离酚。近年来,人们对生态环

境保护越来越重视,绿色环保的低游离酚醛树脂开发与研究显得尤为重要。科研工作者从催化剂、苯酚与甲醛配比、反应时间和温度等因素来降低树脂中游离酚。方红霞用草酸为催化剂、苯酚与甲醛的物质的量之比为 1: 0.9、反应温度为 90℃、反应时间为 6 小时的条件下,制备了游离苯酚 0.44% 的热塑性酚醛树脂^[15]。

(5) 新型酚醛树脂。普通酚醛树脂在固化反应时有水分子生成,气味大。与缩聚反应不同,开环聚合的最大特点是固化过程没有小分子放出,是一种先进的酚醛聚合形式。理论上,凡是酚醛树脂的应用领域和市场都可能由开环聚合酚醛树脂取而代之。苯并恶嗪树脂是新型酚醛树脂,克服了传统酚醛树脂在成形固化过程中释放小分子的缺点,在制备高性能材料方面已引起研究者的广泛关注。与一般的酚醛树脂相比,聚苯并恶嗪树脂在分子设计中有更大的灵活性,在成型固化过程中气味小,制品孔隙率低,接近零收缩,在覆膜砂上的应用很有发展前景。冀运东合成了双酚 A 型和苯酚型苯并恶嗪树脂,分别用其代替酚醛树脂制备了覆膜砂,发现新型覆膜砂的覆膜温度低,强度高,气味小,但是固化速度稍慢^[16]。

2 原砂

造型和制芯是铸件生产过程中的核心工序,原砂是该工序中最基础、用量最大、亦是最重要的辅助材料,其质量和使用方法直接影响到铸件的质量、效率和生产成本。一般选用的是储量丰富、价格便宜的天然擦洗硅砂。随着对铸件的尺寸精度提高、薄壁轻量化、形状复杂化等要求日益提高,原砂的要求越来越严格,体现在以下几方面。

(1) 砂粒表面要洁净。当原砂中泥和细砂含量高时,影响耐火性和透气性,其无效占用大量粘结剂,降低了覆膜砂强度。可以采取水洗和酸洗两种工艺对原砂净化,酸洗比水洗效果好。Richard Simmons 等认为砂粒在酸洗过程中被质子化。其表面生成了有利于树脂与砂粒之间粘结的反应性基团,覆膜砂强度提高^[17]。刘向东等则认为酸洗比水洗能更有效地去除砂粒表面的碱性污物,容易渗入砂粒表面的沟槽、微孔中,树脂与砂粒表面的接触面增大,啮合增强^[18]。

(2) 粒形应圆整。砂粒越圆,越能紧密堆积,接触越好,覆膜砂强度越高。

(3) 砂粒粒度分布合理。细砂粒能填充粗砂粒间的空隙,增加粘结桥的数量,从而提高覆膜砂强度。例如分别用两种常用的 50/100 目和 70/140 目砂覆膜时强度基本相同,同时使用这两种砂(特别 1:1 时)强度明显提高。

(4) 砂粒耐热性好,仅具有低膨胀性。

(5) 旧砂复用性高,价格便宜。

近年来,国内外开发了顽辉石砂、莫来石陶粒砂和碳粒砂等几种原砂来取代硅砂,值得关注。这些砂表面清洁、流动性好、热膨胀少、回用率高,无矽粉尘危害,生产的铸件性能优良。但是目前碳粒砂和莫来石陶粒砂价格比硅砂高很多,而略高于硅砂的顽辉石砂导热性差会使覆膜砂制壳型(芯)时固化速度慢^[19]。

3 固化剂

热塑性酚醛树脂由线性转变为体型结构必须补充分子间的联结基团,通常加入固化剂并加热。当前覆膜砂普遍使用的固化剂是乌洛托品,即六次甲基四氨,分子式为 $(CH_2)_6N_4$,一般以水溶液形式加入,其加入量约为树脂质量的 10%~15%。乌洛托品的固化机理一般认为是乌洛托品分解后作为以次甲基桥的给予体和酚醛树脂活性部分交联,使树脂缩聚形成体型结构。为了促进酚醛树脂快速固化,可添加一些促进乌洛托品高温迅速分解的促进剂。为了降低浇注时产生的刺激性气体甲醛和氨气,要适量减少乌洛托品加入量或者使用复合固化剂,才能有利于获得高强度、低发气量、低膨胀覆膜砂。

4 润滑剂

酚醛树脂覆膜砂所用润滑剂通常为硬脂酸钙, 为白色细微粉末, 熔点 120℃ 以上, 无毒具有吸水性。虽然硬脂酸钙在硅砂中加入量非常小, 但对覆膜砂的流动性、结块性、发气量、强度和热韧度都有影响。它可以防止覆膜砂结块, 改善充填性、脱壳性以及起模性。硬脂酸钙的润滑性能改善覆膜砂的流动性, 使得砂芯的紧实度增加, 热导率提高, 树脂的硬化速度加快, 而高温下砂芯在碳膜支持下形成的结构更加稳固, 从而提高了型芯的热强度。硬脂酸钙的熔点高于酚醛树脂, 在制芯温度下均匀分布的树脂和硬脂酸钙先后软化熔融, 形成相互贯穿的网络增大型芯的挠度, 从而导致热韧度的增加。另外, 覆膜砂芯开裂的主要原因是激热膨胀而产生热应力, 而硬脂酸钙松弛能砂芯的热应力, 部分抵消了砂芯的膨胀, 所以硬脂酸钙还能改善覆膜砂热开裂性。

5 展望

总体来说, 覆膜砂近年来取得长足发展, 产量迅猛上升, 应用范围不断扩大, 为铸造行业和汽车工业的发展做了重要贡献。根据我国的现状和发展的需要, 覆膜砂在今后相当长的一段时间内仍会保持相当的市场规模。目前国内覆膜砂与国外相比仍然存在差距。结合研究生产实际, 单从覆膜砂原料上, 今后我国覆膜砂技术发展的重点是: 增加覆膜砂的品种, 开发高强度、低膨胀、低发气、速硬、耐热及易溃散的覆膜砂; 减少覆膜砂对环境的污染, 包括降低树脂的游离酚含量, 寻找其他化学原料代替目前热塑性酚醛树脂用的苯酚, 开发新型的无氮固化剂代替乌洛托品。

参考文献:

- [1] Paul K Carey, Larry Roubitchek, Jim Green. Sand Binder Systems Part VI-The Shell Process. Foundry M&T, 1995, 123(8): 58-75.
- [2] Lemon P. First Report of Institute Working Party T30-mould and Core Production [J]. Foundryman, 1993, 86(3): 94-104.
- [3] 张伟民, 任国平, 秦升益. 热塑性酚醛树脂覆膜砂的研究进展[J]. 高分子通报, 2004 (3): 99-105.
- [4] 康明, 王文清, 伍玉林, 等. 热塑性酚醛树脂的热态流变特性对覆膜砂性能的影响 [J]. 现代铸铁, 1998(2): 11-13.
- [5] Haraga T, Kai I, Nomura R, et al. Process for preparation of resin-coated molding sand: U.S. Patent 4,460,629[P]. 1984-7-17.
- [6] 刘雪美, 范宏, 周大鹏, 等. 腰果壳油改性 Novolac 酚醛树脂的合成及其模塑材料性能研究 [J]. 中国塑料, 2005, 19(11): 70-73.
- [7] 李肇强. 腰果壳液在合成树脂方面的应用 [J]. 上海化工, 1991(5): 37-38.
- [8] Huong N L, Nieu N H, Tan T T M, et al. Cardanol-phenol - formaldehyde resins. Thermal analysis and characterization [J]. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1996, 243(1): 77-85.
- [9] Bender H L. Structural control of cure of phenolics. Modern Plastics, 1953, 30(5): 136-138.
- [10] Fraser D A, Hall R W, Raum A L J. Preparation of 'high-ortho' novolak resins I. Metal ion catalysis and orientation effect. Journal of Applied Chemistry, 1957, 7(12): 676-689.
- [11] 康明, 王文清. 高邻位热塑性酚醛树脂的合成实践[J]. 铸造, 1998 (6): 1-4.
- [12] 康明, 王文清. 壳型 (芯) 用覆膜砂脱壳缺陷的防止[J]. 铸造, 1998 (10): 31-35.
- [13] Sakota T, Hirota K. JP, 06, 312,239, 1994.
- [14] 关坪. 环境保护管理与污染治理[M]. 北京: 国防工业出版社, 1995.
- [15] 方红霞, 吴强林, 丁运生, 等. 高软化点低游离酚热塑性酚醛树脂的合成与表征[J]. 工程塑料应用, 2012, 39(11): 40-43.
- [16] 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, 57(4): 388-390.
- [17] Simmons R E, Sturdy S. The surface chemistry of silica sand and its influence on the strength development of foundry resin-bond sands [J]. Foundry Trade Journal, 1995, 169(3504): 122-5.

- [18] 刘向东, 王文清. 表面处理对特种覆膜砂强度的影响[J]. 铸造技术, 1999 (6): 43-46.
- [19] 中国机械工程学会铸造分会, 铸造手册: 造型材料. 第 4 卷[M]. 北京: 机械工业出版社, 2011.