

酚醛树脂固化苯并恶嗪及制备覆膜砂的研究

刘朝政, 张 娟, 郭畅畅, 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: 碱性条件下合成了酚醛树脂, 用其固化苯并恶嗪树脂制备铸造用覆膜砂, 优化树脂合成和混砂条件, 并优选出固化剂的最佳用量。结果表明: 酚醛树脂的最佳合成工艺为反应时间120 min, 醛酚摩尔比为1.6, 体系中游离酚含量低于2%, 游离醛含量低于0.1%。在加入60%酚醛树脂的情况下, 覆膜砂在210 °C下固化120 s时覆膜砂性能最为合适, 热态抗拉强度达到0.55 MPa, 常温抗拉强度达到1.35 MPa, 强度与传统酚醛树脂混制的覆膜砂相当, 且发气量和灼烧减量较低。

关键词: 苯并恶嗪; 酚醛树脂; 覆膜砂; 合成工艺; 抗拉强度

苯并恶嗪 (BOZ) 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^[1]。此类树脂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, 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^[2-4]。本课题组将双酚A型苯并恶嗪树脂应用于覆膜砂的混制已取得初步成果^[5]。在碱性条件下, 控制苯酚和甲醛的比例反应可生成含有大量高活性羟甲基的酚醛树脂, 可作为胶合板、纤维板、层压板的浸渍树脂^[6-8]。孙明宙, 刘峰等人^[9-11]从固化反应动力学、热分解动力学与耐烧蚀性能等方面研究了不同配比酚醛/苯并恶嗪共混树脂体系, 发现酚醛树脂的酚羟基和邻对位活泼羟甲基可以使恶嗪环在较低温度下就可以发生开环反应, 推测出体系反应过程如图1所示。受此启发, 针对目前大多铸造企业使用乌洛托品固化酚醛树脂时烟气排放量大、作业环境差等问题, 均表明酚醛/苯并恶嗪树脂共混体系是一种性能优良的复合材料。本文利用酚醛树脂良好的粘结性来固化碱性酚醛树脂和苯并恶嗪树脂体系, 并应用于铸造中覆膜砂粘结剂进行研究。

基于已有报道催化剂种类、酚醛比例、反应温度及时间等均会对酚醛树脂的合成造成影响^[12-15], 综合前人的研究, 本文在确定反应温度的情况下使用氢氧化钡作为反应催化剂, 通过单因素试验对反应时间、酚醛比例的调控合成一系列含有大量活性基团的酚醛树脂; 尝试以合成的酚醛树脂作为苯并恶嗪树脂的固化剂进行覆膜砂的制备, 并对不同条件下合成的酚醛树脂混制出覆膜砂的性能进行讨论研究。将此粘结剂体系用于覆膜砂制备时可以避免乌洛托品的使用, 大大改善生产作业环境。

1 试验过程

1.1 试验原料和设备

试剂: 苯酚、溴酸钾、溴化钾、碘化钾, 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 甲醛水溶液、氯化铵、氢氧化钡、硫代硫酸钠, 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂; 硬脂酸钙、酚醛树脂1901, 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。改性双酚A型苯并恶嗪树脂 (后文均用BOZ-BPA表示), 实验室自制。

设备: SAR-11型智能温控覆膜砂制样机; SWY型液压万能强度试验机; SHY树

作者简介:

刘朝政 (1996-), 男 (满族), 硕士研究生, 研究方向覆膜砂, 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(2021)

02-0219-06

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:

2020-09-15 收到初稿,

2020-11-21 收到修订稿。

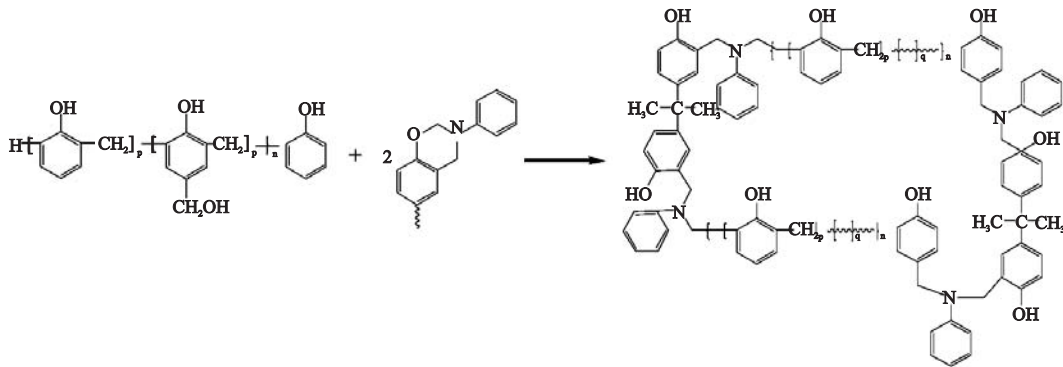


图1 固化反应过程

Fig. 1 The process of aggregation

脂砂混砂机；Nicolet6700型傅里叶变换红外光谱仪；DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器；SFL-B型智能发气性测定仪；SJZ覆膜砂熔点仪。

1.2 酚醛树脂合成

将苯酚和氢氧化钡按计算量投入到装有冷凝回流、搅拌的三口瓶中，油浴加热到50℃，滴加一定量数的甲醛水溶液，滴加速度以体系温度无明显上升为宜。滴完后均匀升温至95℃，保温反应一段时间。降温出料，添加辅料。其中苯酚和催化剂的物质的量比为1:0.05。

1.3 酚醛树脂性能分析

1.3.1 游离酚的测定

游离苯酚含量测定依据JB/T 7526—2008^[16]进行，具体步骤如下：称取试样2 g（精确到0.0001 g），置于1 000 mL圆底烧瓶中，以100 mL蒸馏水溶解，连入蒸馏装置进行蒸馏，直至取一滴馏出液滴入饱和溴水中不发生浑浊。取50 mL馏出液至碘量瓶中，加入25 mL溴酸钾-溴化钾溶液和5 mL浓盐酸，塞紧瓶塞后放置暗处15 min，然后加入1.8 g固体碘化钾放置10 min后用硫代硫酸钠标准溶液滴定，滴定至淡黄色时，加3 mL淀粉指示剂，继续滴定至蓝色消失即为终点。同时做步骤完全相同的空白对照试验。本试验平行测定5次，去掉最高值和最低值后取平均值。

游离苯酚含量 p （%）按下式计算：

$$p = \frac{(V_1 - V_2) C \times 94.11 \times 1000}{G \times 6 \times 50 \times 1000} \times 100\% \quad (1)$$

式中： p 为游离苯酚含量，%； V_1 为空白试验所耗硫代硫酸钠标准溶液体积，mL； V_2 为滴定试样所耗硫代硫酸钠标准溶液体积，mL； C 为硫代硫酸钠标准溶液摩尔浓度，mol/L； G 为试样质量，g；苯酚的摩尔质量

94.11 g/mol。

1.3.2 游离醛的测定

游离甲醛含量测定依据JB/T 7526—2008^[16]进行，具体步骤如下：用减量法称取酚醛树脂样品3.5~4.0 g（精确至0.000 2 g），置于250 mL碘量瓶中，加入25 mL无水乙醇溶解试样，再加入10 mL 10%的氯化铵溶液和25 mL的0.5 mol/L氢氧化钠溶液，塞紧瓶塞在20℃下放置半小时后，加入0.1%溴百里酚蓝指示剂四滴，摇匀后用0.5 mol/L盐酸标准溶液进行滴定，近终点时将样品移至250 mL烧杯中，放在磁力搅拌器上用酸度计控制pH为7.0。同时做步骤完全相同的空白对照试验。本试验平行测定5次，去掉最高值和最低值后取平均值。

游离甲醛含量 y （%）按下式计算：

$$y = \frac{(V_0 - V_1) C \times 30.3 \times 3}{2m \times 1000} \times 100\% \quad (2)$$

式中： y 为游离甲醛含量，%； V_0 为空白试验中消耗盐酸标准滴定溶液的体积，mL； V_1 为样品测定中消耗盐酸标准滴定溶液的体积，mL； C 为盐酸标准溶液的浓度，mol/L； m 为样品质量，g；甲醛的摩尔质量30.03 g/mol。

1.3.3 红外光谱的测定

红外吸收峰的位置与强度反映了分子结构上的特点，可以用来鉴别未知物的结构组成或确定其化学基团；而吸收谱带的吸收强度与化学基团的含量有关，可用于进行定量分析和纯度鉴定^[17]。将酚醛树脂溶于乙醇，调节至适当pH后旋转蒸发除溶剂，取适量固体用于KBr压片，做红外表征测试，分析其红外吸收光谱。

1.3.4 覆膜砂混制及性能测定

将一定量的50/100目原砂加热至200℃，放料至混

砂机中, 温度在120 ℃左右加入双酚A苯并恶嗪树脂, 混合均匀后, 依次加入一定计量数的酚醛树脂加水降温至75 ℃左右时加入一定量的酚醛树脂。充分混合后加入适量的硬脂酸钙, 粉碎、冷却出砂。覆膜砂测试项目主要是按JB/T 8583—2008^[18]中规定测试覆膜砂制成“8”字型标准试样的热态抗拉强度、常温抗拉强度以及熔点、发气量和灼烧减量。

2 结果与讨论

2.1 反应时间的影响

按上述试验过程操作, 醛酚比为1.2并保持除反应时间外所有条件相同的情况下, 合成一系列酚醛树脂。反应时间分别为60 min、90 min、120 min、150 min、180 min。

2.1.1 反应时间对游离酚、游离醛含量的影响

游离酚、游离醛含量是树脂质量检验的一个重要指标。游离酚含量过高会使砂型熔点低覆膜效果不好, 导致模具性能差; 游离醛含量偏高在使用过程中会严重污染环境, 并对人体有着不可逆转的伤害^[19]。对合成的一系列树脂进行游离酚、游离醛的测定, 结果如图2所示。试验结果表明: 在已有条件相同的情况下, 随着反应时间的增加, 游离酚的含量从2.53%降至0.63%。游离醛含量也呈下降趋势, 且反应时长大于90 min时, 游离醛含量已降至0.1%以下, 游离酚、游离醛的含量均低于商品化的酚醛树脂, 满足工业使用要求^[20]。考虑到生产周期和生产耗能方面, 最优反应时间范围为100~140 min。

2.1.2 反应时间对覆膜砂强度和熔点的影响

对于铸造工业, 考察一种粘结剂是否可用的首要条件就是模型强度, 将已合成的一系列酚醛树脂作为BOZ-BPA的固化剂进行混砂试验(固化剂用量为粘结剂质量的60%), 并制成“8”字型标准试样。测试模型的热态抗拉强度和常温抗拉强度, 结果如表1所示。同时对覆膜砂的熔点进行测定, 结果如表2所示。覆膜砂的强度与固化剂的固化性能密切相关, 由试验结果可看出: 随着反应时间增长, 覆膜砂强度逐渐变大, 但超过150 min后, 强度有所降低, 分析原因是反应时间过长, 甲阶树脂交联程度变高, 体系中羟甲基含量降低。反应时间从120 min延长至150 min时, 热态抗拉强度只增长了0.1 MPa, 虽然常温抗拉强度有大幅上升, 但考虑到壳型的溃散性, 覆膜砂强度不宜太高。同时, 反应时间过短时, 覆膜砂的熔点很低, 这会使覆膜砂高温时流动性差, 影响使用。故综合强度、溃散性和熔点等方面考虑, 选择反应时间为120 min左右。

2.2 醛酚摩尔比(F/P)的影响

固定反应温度(85 ℃)、时间(120 min)以及催化剂用量, 改变原料醛酚比例, 合成一系列酚醛树脂。醛酚比例分别为: 1.0、1.2、1.4、1.6、1.8、2.0。

2.2.1 醛酚摩尔比(F/P)对游离酚、游离醛含量的影响

酚醛树脂的游离酚、游离醛含量, 除了与反应时间、温度、催化剂种类等相关之外, 原料醛酚摩尔比对其影响更大^[21]。对合成的一系列树脂测定其游离酚、游离醛含量如图3所示。由结果可知, 随着F/P的增加, 树脂体系中游离酚含量逐渐降低, 游离醛含量逐渐升高。简单分析原因, 由于苯酚的邻对位活泼氢的存在, 这些活性位置更容易与甲醛分子作用生成多

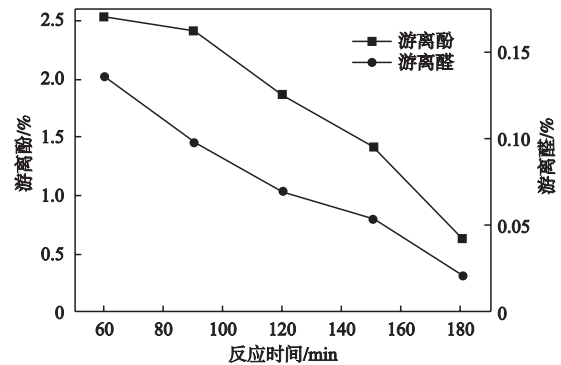


图2 反应时间对游离酚、游离醛的影响

Fig. 2 Effect of reaction time on free formaldehyde and phenol content of phenolic

表1 反应时间对覆膜砂强度的影响

Table 1 Effect of reaction time on the tensile strength of coated sandprecoated sand

反应时间/min	热态抗拉强度/MPa	常温抗拉强度/MPa
60	0.00	0.80
90	0.25	0.90
120	0.40	1.20
150	0.50	1.75
180	0.45	1.70

表2 反应时间对覆膜砂熔点的影响

Table 2 Effect of reaction time on melting point of resin coated sandprecoated sand

编号	反应时间/min	熔点/℃
1	60	68
2	90	89
3	120	107
4	150	111
5	180	107

羟甲基苯酚, 羟甲基苯酚又和未参加反应的苯酚之间相互作用生成酚醛树脂, 从而使得体系中游离酚含量降低, 但随着甲醛的增多, 并不能完全参与反应, 故游离醛含量增加^[22]。F/P值在1.4~1.8之间, 游离酚含量下降缓慢; 游离醛含量在F/P值大于1.6时大量增加。另外从图中也可以看出在图像交点处树脂体系中的游离酚、游离醛含量都相对较低, 综合考虑, 将醛酚比F/P的值定在1.4~1.6之间。

2.2.2 醛酚摩尔比 (F/P) 对覆膜砂强度和熔点的影响

将不同醛酚比合成的酚醛树脂为固化剂 (用量为粘结剂质量的60%), 与BOZ-BPA混制铸造用覆膜砂。测试“8”字型标准试样的热态抗拉强度和常温抗拉强度, 结果见表3。抗拉强度结果显示, 随着F/P值的增大抗拉强度逐渐增大。其中热态抗拉强度在F/P为1.6时较高, 之后继续增加甲醛上升缓慢。常温抗拉强度在F/P值从1.4增加到1.8时, 强度有大幅度上升。原因可能是随着甲醛量的增加, 体系中羟甲基含量增加, 使得和BOZ-BPA分子之间交联程度变大。熔点结果如表4所示。同样熔点随着F/P值的增加而上升, 在F/P值超过1.6后上升缓慢。综合强度、溃散性和砂体高温流动性等方面考虑, 将醛酚摩尔比定为1.6较为合适。

2.3 酚醛树脂红外光谱分析

红外光谱作为物质定性的重要的方法之一, 它的解析能够提供许多关于官能团的信息, 可以帮助确定部分乃至全部分子类型及结构^[17]。对确定反应条件下合成的树脂进行红外光谱分析, 如图4所示。经与红外图谱官能团对应表对照, 图中3 434 cm^{-1} 处是羟基-OH的伸缩振动吸收峰; 2 959 cm^{-1} 处是亚甲基的伸缩振动峰, 说明了体系中有亚甲基桥的存在; 1 598 cm^{-1} 处是芳香环骨架的伸缩振动峰; 1 018 cm^{-1} 和1 196 cm^{-1} 处是羟甲基C-O和羟甲基之间相互作用生成的苯基醚 $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ 的非对称伸缩振动峰且吸收峰较强, 说明体系中含有较多的羟甲基, 体现出可作为固化剂的高粘性。

2.4 酚醛树脂用量对覆膜砂强度的影响

使用上述合成的酚醛树脂和BOZ-BPA混制覆膜砂, 并测试不同固化剂用量下的覆膜砂强度。结果如图5所示。固化剂用量超过60%时, 热态抗拉强度增长缓慢, 且60%增加到80%, 常温抗拉强度只增加了0.25 MPa。熔点数据见表5所示。随着酚醛树脂用量的增加, 覆膜砂熔点降低。综合考虑, 酚醛树脂的用量为60%为宜。

2.5 覆膜砂固化温度和固化时间的影响

不同树脂粘结剂的固化条件有所差异, 本试验经

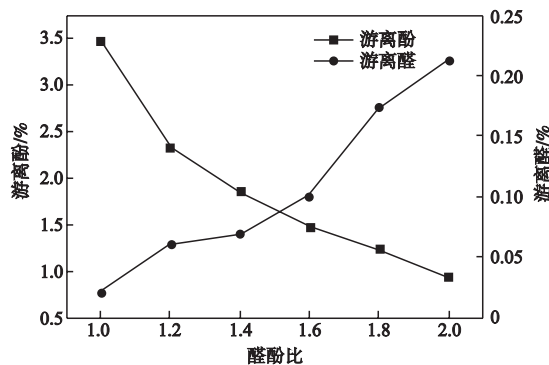


图3 醛酚摩尔比 (F/P) 对游离酚、游离醛的影响

Fig. 3 Effect of F/P molar ratio on free phenolic content and free formaldehyde of phenolic resins

表3 醛酚比对覆膜砂强度的影响
Table 3 Effect of F/P molar ratio on the tensile strength of coated sandprecoated sand

醛酚比	热态抗拉强度/MPa	常温抗拉强度/MPa
1.0	0.00	0.70
1.2	0.30	1.00
1.4	0.40	1.20
1.6	0.50	1.45
1.8	0.50	1.85
2.0	0.60	2.10

表4 醛酚比对覆膜砂熔点的影响
Table 4 Effect of F/P molar ratio on melting point of resin coated sandprecoated sand

编号	醛酚比	熔点/°C
1	1.0	72
2	1.2	93
3	1.4	107
4	1.6	113
5	1.8	115
6	2.0	114

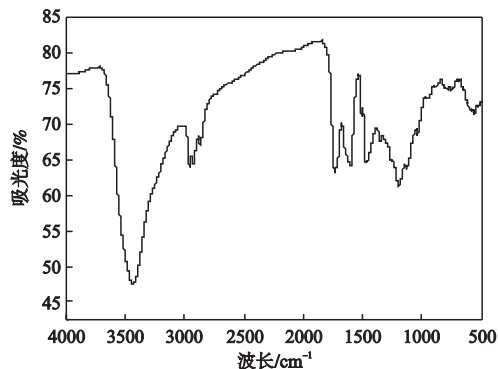


图4 酚醛树脂红外光谱

Fig. 4 The FT-IR spectrum of resins

改变固化时间（60 s、120 s、180 s、240 s）和固化温度（190 ℃、210 ℃、230 ℃、240 ℃），排列组合设计了16种覆膜砂固化方案。通过测试“8”字型标准试样的性能，筛选适用于当前铸造工业的固化条件。试验结果见表6（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）。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。保温时间为120 s时，温度越高试样强度越大，但在230 ℃与250 ℃时试样强度增长率较小，热态抗拉强度甚至出现下降趋势，说明并不是温度越高固化后强度越高。反观保温时间增长，超过180 s后强度几乎无变化，且在120 s时强度已经达到市售酚醛树脂粘结剂的强度要求。故此，综合考量后，选定210 ℃、120 s为最佳固化条件。

2.6 发气量与灼烧减量

在上述条件下使用酚醛树脂固化BOZ-BPA的覆膜砂强度适中，发气量和灼烧减量如表7所示，可满足铸造要求。

3 结论

（1）通过优化合成工艺，成功合成适用于固化苯并恶嗪的酚醛树脂，确定了最佳反应条件：反应温度85 ℃，反应时长120 min，醛酚比例为1.6。在此条件下，合成的树脂体系中游离酚含量小于2%，游离醛含量小于0.1%。

（2）以合成的酚醛树脂作为BOZ-BPA的固化剂进行覆膜砂混制试验，并筛选出固化剂的最佳用量为树脂用量的60%，此时覆膜砂的发气量为7.83 mL/g，灼烧减量为2.20%。

（3）在结论（2）的基础上，改变覆膜砂固化条件进行试验，优选出最佳固化条件：固化温度210 ℃，固化时间120 s。在此条件下“8”字型标准试样的热态抗拉强度达到0.55 MPa，常温抗拉强度达到1.35 MPa，与传统的酚醛树脂做粘结剂的覆膜砂强度相当。

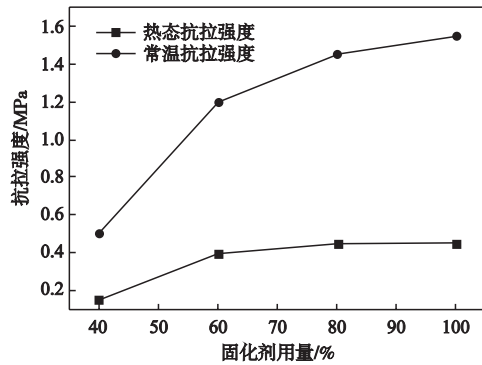


图5 固化剂用量对抗拉强度的影响

Fig. 5 Effect of curing agent amount on tensile strength

表5 固化剂用量对熔点的影响

Table 5 Effect of curing agent dosage on melting point

固化剂用量/%	熔点/℃
40	110
60	107
80	101
100	89

表6 固化时间和固化温度对覆膜砂模型强度的影响
Table 6 Effects of curing time and curing temperature on the strength of coated sandprecoated sand model

因素	T/℃	t/s	热态抗拉强度/MPa	常温抗拉强度/Mpa
T	190	120	0.40	0.70
T	210	120	0.55	1.35
T	230	120	0.65	1.55
T	250	120	0.60	1.65
t	210	60	0.30	0.60
t	210	120	0.55	1.35
t	210	180	0.60	1.45
t	210	240	0.65	1.45

注：T为固化温度；t为固化时间。

表7 发气量与灼烧减量

Table 7 Gas evolution production and combustion loss on Ignition

发气量/(mL · g ⁻¹)	灼烧减量/%
7.83	2.20

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, GU Y, et al. A novel polybenzoxazine containing styrylpyridine structure via the knoevenagelreaction [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131 (19): 40823.
- [5] 刘朝政, 张娟, 郭畅畅, 等. 改性苯并恶嗪树脂制备铸造用覆膜砂的研究 [J]. 铸造, 2020, 69 (5): 480-484.
- [6] 王存国. 温度对酚醛树脂聚合与裂解的影响 [J]. 分子科学学报, 2019, 35 (5): 353-359.
- [7] 罗翠锐, 翁凌, 吴化军, 等. 低游离醛高羟甲基水溶性酚醛树脂的制备 [J]. 绝缘材料, 2010, 43 (2): 5-8.
- [8] 朱小兰, 唐建君. 酚醛树脂增韧及耐热改性研究进展 [J]. 合成材料老化与应用, 2019, 48 (6): 119-122+127.

- [9] 孙明宙, 顾兆梅, 张薇薇, 等. 苯并恶嗪/酚醛共混树脂反应特性的研究 [J]. 宇航材料工艺, 2004 (6): 33-37.
- [10] 陈红. 苯并恶嗪/酚醛树脂共聚体的合成与其自催化固化机理的研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2002.
- [11] 刘锋, 赵西娜, 陈轶华. 酚醛改性苯并恶嗪树脂及其复合材料性能 [J]. 复合材料学报, 2008 (5): 57-63.
- [12] JANNE M, LEILA A, TUULA T P. Structural and physical changes in phenol-formaldehyde phenolic resin, as a function of the degree of condensation of the phenolic solution [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2007, 46 (21): 6916-6924.
- [13] JANNE M, LEILA A, JOUNI R, et al. Effects of silane and the lowering of pH on the properties of phenol-formaldehyde phenolic resins and resin coatings [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104 (3): 1933-1941.
- [14] 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.
- [15] AIERBE G A, MARTIN M D, ETXEBERRIA A M, et al. Influence of the initial formaldehyde to phenol molar ratio (F/P) on the formation of a phenolic phenolic resin catalyzed with amine [J]. Polymer, 2000, 41 (18): 6797-6802.
- [16] JB/T 7526-2008铸造用自硬呋喃树脂 [S]. 中国: 机械行业标准, 2008.
- [17] 王正熙. 聚合物红外光谱分析和鉴定 [M]. 四川: 四川大学出版社, 1989: 159-170.
- [18] JB/T 8583-2008铸造用覆膜砂 [S]. 中国: 机械行业标准, 2008.
- [19] 张苏静, 黄仁和. 热塑性酚醛树脂合成中废水游离酚含量的测定方法 [J]. 铸造, 2013, 62 (1): 41-44.
- [20] 周传文, 彭影, 陶飞, 等. 甲阶酚醛树脂的合成、表征及应用研究 [J]. 铸造, 2017, 66 (11): 1191-1195, 1200.
- [21] 刘瑞杰. 腰果酚改性酚醛泡沫的制备与性能研究 [D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2013.
- [22] MANFREDI L B, ODELA Osa. Structure-properties relationship for phenolics with different formaldehyde phenol molar ration [J]. Polymer, 1999, 40 (5): 3867-3875.

Study on Curing Benzoxazine with Phenolic Resin and Prepared Precoated Sand

LIU Chao-zheng, ZHANG Juan, GUO Chang-chang, SHAN Qing-wen

(College of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, Hebei, China)

Abstract:

Phenolic resin was synthesized under alkaline condition. The precoated sand for casting was prepared by curing benzoxazine resin with phenolic resin. Optimal conditions of resin synthesis and sand mixing as well as the optimum addition amount of curing agent were determined. The results show that the best synthesis process of phenolic resin is as follows: the reaction time 120 min, aldehyde-phenol molar ratio 1.6, less than 2% of free phenol content in the system, less than 0.1% of free aldehyde content. The synthetic resin was used to produce the precoated sand and the performance of the precoated sand was evaluated. When the precoated sand is cured at 210 °C for 120 s, the precoated sand has the best performance, in which the thermal tensile strength reaches 0.55 MPa, the room temperature tensile strength reaches 1.35 MPa, equivalent to those of ordinary precoated sand. In addition, the gas evolution and loss on ignition are less than those of phenolic resin.

Key words:

benzoxazine; phenolic; precoated sand; synthesis; tensile strength