

混杂纤维增强树脂基摩阻材料的性能及应用

杨淑静 宋国君 赵云国 谷 正

孙玉璞 王海庆

(青岛大学高分子材料研究所, 青岛 266071) (山东大学材料科学与工程学院, 济南 250061)

摘要 采用碳纤维和钢纤维为增强材料、硼酚醛树脂为基体,通过模压成型制得新型混杂纤维增强树脂基摩阻材料。研究了摩阻材料的增强材料和基体类型对摩擦磨损性能的影响。结果表明,以Ⅱ型 PAN 基碳纤维和Ⅱ型钢纤维为增强材料,Ⅰ型硼酚醛树脂为基体材料,可以获得性能优良的摩阻材料,其摩擦磨损性能优于市售产品,可作为准高速列车的闸瓦材料使用。

关键词 碳纤维 钢纤维 硼酚醛树脂 摩阻材料

碳纤维(CF)增强改性酚醛树脂表现出优异的耐磨性和耐热性,可作为耐热性机车制动材料^[1-4]。纤维增强摩阻材料配方^[5-9]一般由增强材料、基体树脂和填料组成。其中增强材料作为材料中承载负荷的主要部分,起骨架作用,增强材料性能的好坏直接影响对基体材料的增强效果。无石棉摩阻材料的增强材料大多分为两大类:第一类是天然和合成纤维,如 CF、玻璃纤维、硅纤维、芳纶纤维和钢纤维等;第二类是几种纤维混杂使用,使用较多的是高强度、耐高温性能优异的 CF 与有机纤维混杂。笔者采用 CF 和钢纤维为增强材料,以期得到最佳性能的摩阻材料。基体树脂的作用是把摩阻材料的其它组分牢固粘接在一起,使载荷均匀地分布、传递并分配到各种增强材料上。这就要求基体树脂有卓越的粘接性、良好的高温热稳定性、突出的柔韧性及适中的硬度。改性酚醛树脂由于其耐热性好、对填料粘接力强、价格便宜,且通过改性克服了纯酚醛树脂硬而脆的缺点,所以被广泛用作车辆制动用复合材料的基体材料。原材料的类型不同,其复合效果不同,获得的摩阻材料的性能也不同。笔者采用化学改性的酚醛树脂——硼酚醛树脂^[10]作为基体树脂,研究了原材料的类型对混杂纤维增强树脂基摩阻材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

CF、钢纤维、硼酚醛树脂、硫酸钡、石墨、硅灰石等均为市售。

1.2 试样制备

(1) 材料配方 由经典配方确定三大组分质量分数为:增强纤维 5%~40%;基体树脂 10%~40%;填料 5%~50%;摩擦性能调节剂适量。

(2) 模压工艺流程 制备模压料→模压料预热

→装模→压制→脱模→试样→后处理

1.3 摩擦磨损性能测试

参照 GB 5763-1998,采用石堰汽车设备厂生产的 D-MS 型定速摩擦试验机作定速摩擦实验。

2 结果与讨论

2.1 增强纤维类型对摩擦磨损性能的影响

采用 CF 和钢纤维混杂增强硼酚醛树脂制得的摩阻材料中,两种纤维都具有不同类型与牌号,不同纤维类型对材料的增强效果有所不同。

(1) CF 类型对摩擦磨损性能的影响

CF 分为聚丙烯腈(PAN)基 CF 和沥青基 CF 两大类,其中 PAN 基 CF 的各项性能都较好,但价格稍高;沥青基 CF 虽然价格较低,但性能却不佳。本研究采用性能较好的 PAN 基 CF。不同类型的 PAN 基 CF 由于其预氧化条件及炭化工艺不同,表面处理工艺、表面上浆处理情况不同,所以其增强效果也不同。图 1 为相同含量、不同类型 PAN 基 CF 增强摩阻材料与沥青基 CF 增强摩阻材料^[11]的摩擦磨损性能对比。

由图 1 可看出, PAN 基 CF 增强摩阻材料的摩擦系数(μ)稳定,且磨损率(ΔV)比沥青基 CF 增强摩阻材料低近一个数量级。在三种类型的 PAN 基 CF 中,Ⅱ型 PAN 基 CF 增强摩阻材料的摩擦系数变化最小(0.02),且磨损率最低(200℃时仅为 $0.0103 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$)。这说明Ⅱ型 PAN 基 CF 在降低磨损率、减小摩擦系数方面效果最佳,所以设计配方时可以采用Ⅱ型 PAN 基 CF 作为增强材料,其主要性能指标如表 1 所示。

(2) 钢纤维类型对摩擦磨损性能的影响

钢纤维由于生产方法不同、所用原材料不同、横

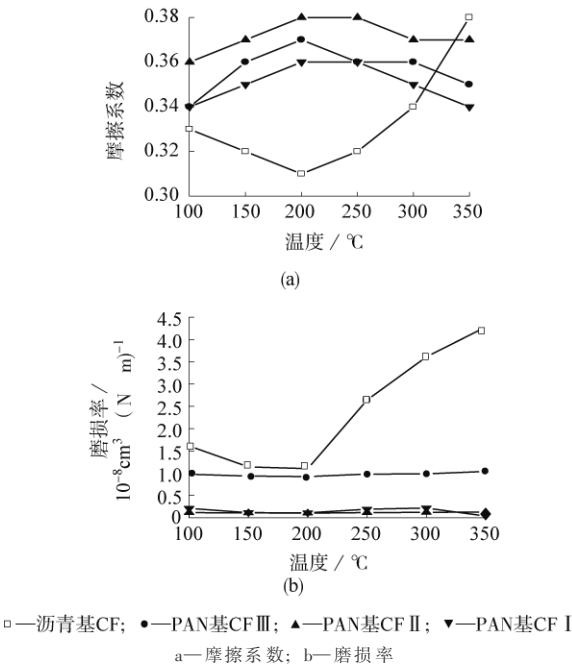


图1 CF类型对摩阻材料摩擦磨损性能的影响

表1 Ⅱ型PNA基CF主要性能指标

密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	单丝直径 / μm	拉伸强度 / GPa	拉伸弹性模量 / GPa	断裂伸长率 / %
1.77	6.3	3.25 ($C_v = 6.1$)	261 ($C_v = 2.2$)	1.3 ($C_v = 3.7$)

注: C_v 为离散系数, %。

截面形状不同而具有不同的类型,通常可根据其等效直径不同而分为若干牌号,用于树脂基复合材料时,常采用粉碎型短纤维。

由于钢纤维加入摩阻材料的重要作用是提高材料使用过程中的力学强度、导热性能和耐磨性能,使高温时材料的摩擦磨损性能不下降。不同牌号钢纤维的导热性能和耐磨性能有所差别,因而,对摩阻材料的摩擦磨损性能影响也有所不同。为了找到适合用作摩阻材料增强纤维的钢纤维,固定其它成分,对相同含量、不同类型(Ⅰ型、Ⅱ型、Ⅲ型)的钢纤维摩阻材料的摩擦磨损性能进行测试,测试结果如图2所示。由图2可看出,采用Ⅰ型钢纤维制得的摩阻材料的磨损率较低,但其摩擦系数也较低;采用Ⅲ型钢纤维制得的摩阻材料的摩擦系数最高,但磨损率也最大;采用Ⅱ型钢纤维制得的摩阻材料的摩擦系数稳定且磨损率最低。所以选择Ⅱ型钢纤维作摩阻材料的增强纤维,其性能指标如表2所示。

分析认为,Ⅱ型钢纤维具有良好的表面状态、较小的含油性和合适的长径比,使其既能稳固地镶嵌在树脂基体中,又能使基体把作用力大部分传递给纤维单元。该钢纤维在基体中的镶嵌是由于钢纤维

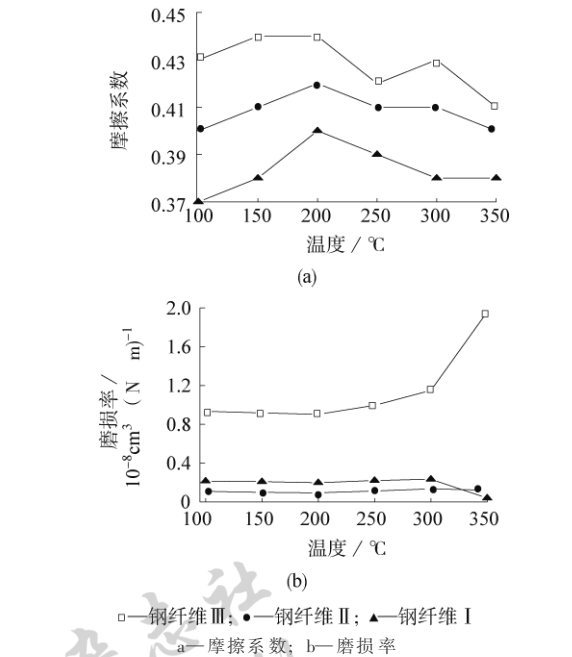


图2 钢纤维类型对摩阻材料摩擦磨损性能的影响

表2 Ⅱ型钢纤维的性能指标

生产方法	平均直径 / mm	平均长度 / mm	组织	含油性 / %
拉丝粉碎法	0.035	2.93	珠光体 + 铁素体	0.5

表面与基体之间产生化学作用,使界面结合更好,其复合效果远远好于用切削法生产的形状不规则的钢纤维与基体之间的物理嵌合。特别是该钢纤维组织中含有大量的耐磨性能较好的珠光体,从而使摩阻材料具有较低的磨损率且摩擦系数较稳定。

(3) CF与钢纤维的混杂效应

采用CF和钢纤维作为增强材料,这两种纤维以“混杂”形式而不是以“单一”形式作为增强材料。以混杂纤维作为增强材料,是近年来摩擦材料领域中的一个重要发展动向。混杂纤维增强能充分发挥各纤维的优点,满足材料的性能要求。一般来说,CF在低温下摩擦系数较低,而随温度的升高,摩擦系数增大;相反,钢纤维在低温时摩擦系数较高,随温度升高,摩擦系数有所下降。所以将二者相互混杂不仅可以使材料具有较强的散热能力,而且还可以对摩擦系数起到互补作用,对摩擦系数进行调节,即低温摩擦状态下,钢纤维较高的摩擦系数起主要作用,摩擦系数较低的CF起润滑作用;高温摩擦状态下,CF的摩擦系数增大对钢纤维摩擦系数的降低起补充作用,从而使摩擦系数不降低。同时,钢纤维在低温下磨损率较大,通过与CF混杂可改善摩阻材料的低温磨损率。这样就使材料从高温到低温始

终保持稳定的摩擦系数和较低的磨损率,也即提高了摩擦磨损性能。

2.2 基体类型对摩擦磨损性能的影响

酚醛树脂以其优良的耐热性、耐磨性和成型加工性而成为高温制动材料基体的优选对象,且通过树脂改性和增强增韧,可改进其质脆的弱点。目前市面上摩阻材料所用的基体树脂多为 2123、腰果壳油改性酚醛树脂、三聚氰胺改性酚醛树脂等,这些改性酚醛树脂的性能虽有所改善,但其脆性仍较大,且耐热性和抗热衰退性不理想,不能满足准高速列车的制动要求。而硼改性酚醛树脂(硼酚醛树脂)的耐热性及韧性较好,笔者采用硼酚醛树脂作为摩阻材料的基体树脂。

硼酚醛树脂就是在酚醛结构中引入硼元素,它是利用硼酸与苯酚反应形成硼酸酯,再与多聚甲醛或三聚甲醛反应生成含硼酚醛树脂。

硼酚醛树脂中由于酚羟基的氢被硼原子取代,所以耐水性有所提高,由于分子中引入了柔性较大的一B—O—键,所以脆性有所改善,力学强度有所提高,固化产物中含硼的三维交联结构使材料的耐烧蚀性和耐热性比一般酚醛树脂要好,比较适合用作高温制动材料的基体。

不同类型的硼酚醛树脂对纤维增强摩阻材料的性能也有一定的影响,因此,有必要选定一种最适合用作摩阻材料基体的硼酚醛树脂,对相同含量、不同类型硼酚醛树脂作基体的摩阻材料进行摩擦磨损性能测试,结果如图 3 所示。

从图 3 可看出,3 种类型的硼酚醛树脂中,Ⅰ型硼酚醛树脂为基体时,摩阻材料的摩擦系数较稳定,变化幅度最小,且磨损率最低;所以实验选用Ⅰ型硼酚醛树脂。Ⅰ型硼酚醛树脂性能如表 3 所示。

表 3 Ⅰ型硼酚醛树脂的性能

外观	粘度 / Pa·s	熔点 / ℃	密度 / g·cm ⁻³	游离 酚 /%	聚合速 度 /s
黄色固体	25	120	1.06	<1.0	70~100 (200±5℃)

分析认为,Ⅰ型硼酚醛树脂中硼的含量、树脂的分子量、聚合速度都比较合适,使树脂在固化过程中既具有良好的固化性能又具有良好的流动性和较快的聚合速度,因固化较完全而使材料的摩擦磨损性能提高。

2.3 摩擦磨损性能实验结果

摩阻材料是以摩阻为主要功能的材料,所以摩擦磨损性能是衡量其性能的关键指标。优良的摩阻

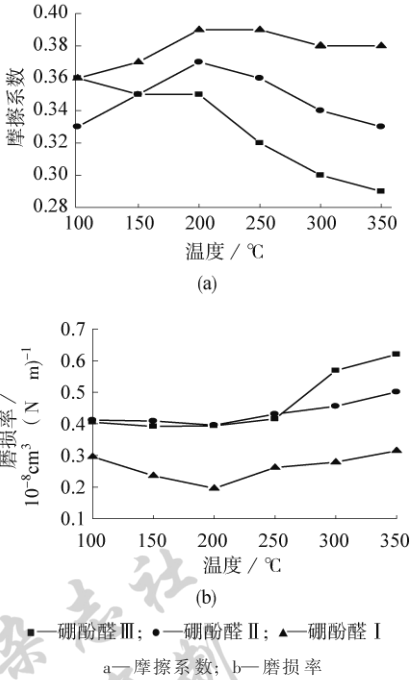


图 3 硼酚醛树脂类型对摩擦磨损性能的影响

材料应在满足必要的力学性能条件下,具有适宜的摩擦系数和尽可能低的磨损率,这是探索新型优质摩阻材料的重要依据,所有的工作包括原材料的选择、配方设计、物料的混配及成型工艺等都是据此展开的。采用选择的最佳原材料类型,根据最佳树脂含量^[12-13]进行配方设计、制备试样,并与其它摩阻材料进行性能比较,结果见图 4。从图 4 可看出,由所选择的原材料制备的摩阻材料具有较高的摩擦系数和较低的磨损率(达 10⁻⁹ 数量级),摩擦磨损性能优于其它摩阻材料,而且高温下摩擦系数不下降,具有较高的抗热衰退性。

2.4 台架实验结果

采用优选的配方和工艺制备出 CF 与钢纤维混杂增强硼酚醛树脂闸瓦材料,并委托铁道部科学研究院金属及化学研究所对其进行 1 3 台架实验,实验结果如下。

磨合实验: 闸瓦压力 39.2 kN, 制动初速度 80 km/h, 连续制动 10 次, 第 10 次制动后轮温度 251 °C。

一次停车循环制动实验: 闸瓦压力分别为 39.2 kN、19.6 kN 时的实验结果如表 4 所示,其瞬时摩擦系数如图 5 所示。

在 9.8 kN 闸瓦压力下作静摩擦实验,测得平均静摩擦系数为 0.347。

在 9.8 kN 闸瓦压力下作坡道实验,结果如表 5

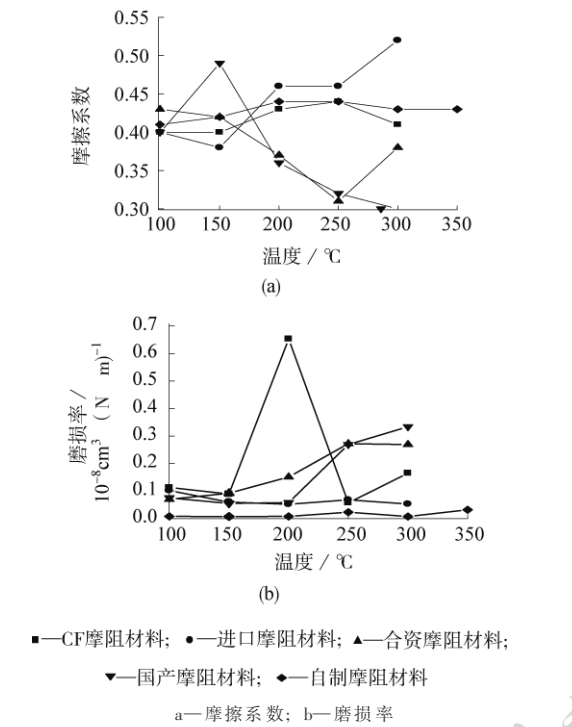


图4 摩擦材料的摩擦磨损性能对比

所示, 其中一次停车制动总磨损量为 0.390 g/MJ, 车轮温度为 306℃。

表4 闸瓦压力为 39.2 kN 和 19.6 kN 时一次停车
循环制动试验结果

实验号	制动初速度 /km · h ⁻¹	闸瓦压力为 39.2 kN			闸瓦压力为 19.6 kN		
		平均摩擦系数	制动距离 /m	制动时间 /s	平均摩擦系数	制动距离 /m	制动时间 /s
1	100	0.307	391.5	25.70	0.375	642.6	42.38
2	80	0.350	220.0	18.23	0.392	394.3	32.45
3	60	0.355	122.0	13.54	0.386	225.0	25.00
4	40	0.327	58.9	9.53	0.370	104.2	16.95
5	40	0.333	57.7	9.44	0.355	108.6	17.46
6	60	0.344	125.7	14.18	0.389	223.2	24.71
7	80	0.346	222.2	18.12	0.377	409.4	33.33
8	100	0.309	388.6	25.95	0.374	644.6	42.40

表5 9.8 kN 闸瓦压力下坡道实验结果

项目	时间/min										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
摩擦系数	0.380	0.341	0.388	0.330	0.304	0.324	0.306	0.294	0.240	0.244	0.236

台架实验结果显示, 该闸瓦材料的性能完全符合铁道部对准高速列车的技术标准要求, 具有适宜而稳定的摩擦系数、良好的热稳定性和很小的磨损率, 可用作准高速列车的闸瓦材料。目前, 山东大学与济南铁路局合作研究的该闸瓦材料已经在济南至日照的准高速列车上装车运行, 收到了良好的使用

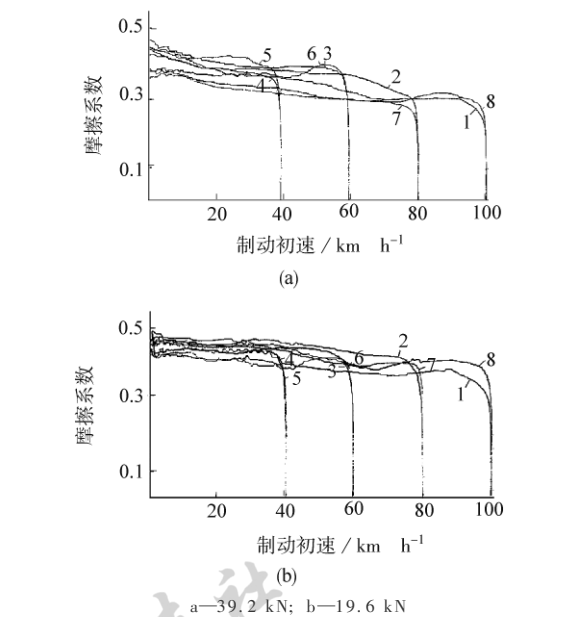


图5 闸瓦压力不同时瞬时摩擦系数

效果。

3 结论

- (1) 以Ⅱ型 PAN 基 CF 和Ⅱ型钢纤维为增强材料, 可以获得良好的摩擦磨损性能。
- (2) 以Ⅰ型硼酚醛树脂为基体材料, 可以获得稳定的摩擦系数和最低的磨损率。
- (3) 所研制的摩擦材料的摩擦磨损性能优于其它产品。
- (4) 1 3 台架实验表明, 所制备的摩擦材料具有优异的摩擦磨损性能, 可用作准高速列车的闸瓦材料。

参考文献

[1] 周顺隆. 国外摩擦材料的研究现状和发展[J]. 摩擦磨损, 1983(4) : 32 - 38.

[2] 王茂章, 贺福. 碳纤维的制造、性质及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 1984: 23 - 24.

[3] Blanco C, Bermejo J, Marsh H. Chemical and physical properties of carbon as related to brake performance[J]. Wear, 1997, 213 (1) : 1 - 12.

[4] Bym C, Wang Z. Influence of thermal properties on friction performance of carbon composites [J]. Carbon, 2001, 39: 1 789 - 1 801.

[5] Gopal P. Load, speed and temperature sensitivities of a carbon fiber reinforced phenolic friction material[J]. Wear, 1995, 181 - 183: 913 - 921.

[6] Vema A P, Vishwanath B, Kameswara Rao C V S. Effects of resin modification on friction and wear of glass phenolic composites[J]. Wear, 1996, 193: 193 - 198.

[7] 李新明, 李晓林, 苏志强, 等. 丁腈橡胶共聚改性酚醛树脂[J]. 热固性树脂, 2002, 17(3) : 11 - 14.

- [8] Seong Jin Kim, Kwang Seok Kim, Ho Jang. Optimization of manufacturing parameters for a brake lining using Tagushi method[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2003, 136: 202 – 208.
- [9] 张垣,金保宏,付承菊. 摩擦材料基体 – 酚醛树脂改性研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 1999(5): 24 – 26.
- [10] 王满力,周元康,吴英华. 油溶性硼改性酚醛树脂的合成[J]. 化学研究与应用, 2003, 15(1): 127 – 128.

- [11] 吴红秀,吕亚菲. 碳纤维复合摩擦片的研制[J]. 新型碳材料, 1998, 13(2): 49 – 52.
- [12] 杨淑静,宋国君. 混杂纤维摩阻材料最低与最佳基体树脂含量的确定[J]. 青岛大学学报:工程技术版, 2004, 19(3): 12 – 16, 32.
- [13] 杨淑静. 新型碳纤维摩阻材料的研究[J]. 青岛大学学报:工程技术版, 2002, 17(4): 78 – 81.

PROPERTY AND APPLICATION OF THE PROMISCUOUS FIBER FRICTIONAL MATERIAL

Yang Shujing, Song Guojun, Zhao Yunguo, Gu Zheng

(Institute of Polymer Materials, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

Sun Yupu, Wang Haiqing

(School of Material Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China)

ABSTRACT A new type of friction material was prepared with carbon fiber and steel fiber as reinforcements and FB polymerized phenolic as matrix resin by mould pressing technology. The effects of the reinforced fiber and matrix resin on the property of the material was studied. The results indicated that the frictional material with higher property could be prepared by using No II CF and No II steel fiber as reinforcements and No I FB phenolic as matrix resin, and the friction properties of the material were more excellent than similar products in sale and it could be used as brake shoe material in high speed train.

KEYWORDS carbon fiber, steel fiber, FB phenolic, friction material

宁波塑料原料进口量价均创新高

据宁波海关统计,今年元月,宁波口岸进口各种塑料原料 16.6 万 t,价值 2.3 亿美元,同比分别增长 29.4% 和 49.4%,均创 2005 年以来单月进口新高。

据分析,进口塑料原料平均价格为 1397.6 美元/t,同比上涨 186.8 美元/t,主要是初级形状聚丙烯、聚乙烯,分别进口 3.9 万 t 和 3.7 万 t,两者合计占进口总量的 46.0%。韩国仍是主要原产地。同时,由于美国货价格较低(1198.4 美元/t),从该国进口量急速增长,达 2.8 万 t,大增 4.7 倍,跃居第二位。(中化报)

越南塑料原料 83% 依赖进口

越南塑料协会称,越南塑料原料年产量为 30 万 t,每年需要进口 140 ~150 万 t 塑料原料,市场需求 83% 依赖进口。据介绍,由于塑料原料过分依赖进口,越南塑料市场易受国际塑料市场价格波动的影响。今后越南需要投资兴建大型塑料原料企业,降低原料成本,并提高废料再生利用水平。

(中化报)

三爱富聚偏氟乙烯树脂 FR905 通过成果转化认定

三爱富公司开发的主要用于锂电池粘接剂的聚偏氟乙烯树脂 FR905,获上海市高新技术成果转化项目认定,评估等级为 A 级。该产品综合技术指标属国内领先,并达到国际同类产品先进水平,目前正在化工区实施成果转化。

(中化装备网)

青岛儒奥环保型供水管塑机设备远销哈萨克斯坦

一套可生产直径 110 ~400 mm 燃气/供水管材的塑机设备,近日在青岛儒奥机械有限公司验收成功,并顺利从青岛港起运发往哈萨克斯坦客商。

据称,青岛儒奥机械有限公司自主研发的环保型燃气/供水管材生产线,符合国家产业政策,具有生产速度快、操作灵敏、自动化程度高等诸多优点,其生产出的燃气/供水管材无毒、无味、防腐蚀、抗老化、耐候性好,是替代镀锌钢管、铸铁管的理想产品,可广泛用于城市燃气输送管道和室外给水管等领域。哈萨克斯坦客商在中国考察期间,对儒奥的自主研发实力和优良的产品性能产生浓厚兴趣,当即决定购买。同时,双方还达成了直径 630 mm 燃气/供水管材生产线购销协议。(慧聪网)

道恩改性 PP 专用料表面性能佳

山东道恩集团下属的龙口市道恩工程塑料有限公司针对市场需求,加大 PP 汽车专用料开发力度,新推出的 PP 卡车保险杠料具有更好的表面性能。

该公司改变传统的单独玻纤增强或单独改性填充思路,把增强和填充结合在一起,不仅很好地改善了材料的刚性、耐热性、电绝缘性和耐化学腐蚀性,同时还很好改善了 PP 材料的表面性能,赋予了材料更低的成型收缩率。为了改善保险杠的可喷涂性,该公司采用自主研发的接枝 PP,提高了材料的可喷涂性能和流动性。目前该公司已为东风伟世通批量供应这种 PP 专用料。(张忠辉)

北欧化工推出 PP 新专用料

北欧化工最新开发出 PP 专用料新牌号 BH374MO。据称,该产品能赋予塑料极极好的堆垛、高抗冲性和良好的外观、加工性能,性价比高。BH374MO 的粘度低,熔体流动性佳,可进行快速注塑冲模。同时,该材料还具有较高的刚性,因而适用于薄壁产品。该专用料中添加了抗静电剂,可保证产品在包装时无粉尘污染。BH374MO 适用于食品和非食品包装桶,同时它 100% 可回收。(王信)