

开环聚合酚醛树脂基复合摩阻材料的研究及应用

杨淑静 赵云国 宋国君 孙翠华

(青岛大学高分子材料研究所, 青岛 266071)

摘要 以开环聚合酚醛树脂为基体,以碳纤维、钢纤维为增强材料制备新型复合摩阻材料,通过摩擦性能测试、差示扫描量热分析等方法研究了树脂基体对材料各项性能的影响。结果表明,该摩阻材料具有适宜的摩擦系数、极低的磨损率和优异的抗热衰退性能;树脂含量显著影响材料的摩阻性能,当树脂质量分数为18%~19%时,磨损率达到最小,摩擦系数也较高而稳定。而模压成型工艺参数研究表明,采用200℃模压成型,可以获得固化良好的制品;所制备的摩阻材料的各项性能指标达到准高速列车用摩阻材料技术要求,可以用作准高速列车闸瓦材料。

关键词 碳纤维 钢纤维 摩阻材料 开环聚合酚醛树脂 摩擦性能

碳纤维树脂基复合材料作摩阻材料具有优异的制动灵敏性和平稳性、吸收热冲击性、耐磨减摩性、低的制动噪音等特点,广泛应用于机车制动材料领域^[1,2]。研制高性能的新型碳纤维摩阻材料可以从根本上解决由于列车提速所产生的制动材料不能满足制动要求的问题^[3,4]。

碳纤维摩阻材料中的树脂作为基体材料起到至关重要的作用,合理的确定树脂的种类和含量既可以提高材料的摩阻性能、力学性能和工艺性能,又可以适当降低材料的成本,获得较高的性能价格比。酚醛树脂以其优良的耐热性、耐磨性和成型加工性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,可改进其性脆的弱点,所以改性酚醛树脂是碳纤维摩阻材料中最常用的树脂基体。因而人们研制开发出一系列耐热酚醛树脂,如硼改性酚醛树脂、桐油改性酚醛树脂、腰果壳油改性酚醛树脂、稀土和亚麻油改性酚醛树脂、开环聚合酚醛树脂^[5,6]。其中开环聚合酚醛树脂由于在固化时无低分子物放出、制品孔隙率低、性能优良,成为一种重要的复合材料基体^[7,8]。

笔者采用开环聚合酚醛树脂为基体制备出了适合于准高速列车使用的碳纤维和钢纤维混杂增强摩阻材料,并讨论了开环聚合酚醛树脂基体对材料摩擦性能和工艺性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

碳纤维: PAN基, 12K, 使用时短切至2~3 mm, 山东工业大学;

钢纤维: 南阳金属纤维公司;

开环聚合酚醛树脂: 四川联合大学;

摩擦性能调节剂、填料等: 市售。

1.2 设备

压力机: Y/AD71-45A型, 天津锻压机械厂;

高速搅拌机: SK/II型, 张家港轻工机械厂;

差示扫描量热(DSC)仪: TC40/DSC404型, 日本岛津制作所;

定速式摩擦试验机(DMS): 十堰汽车设备厂。

1.3 试样制备

试样或试件模压成型工艺流程见图1。

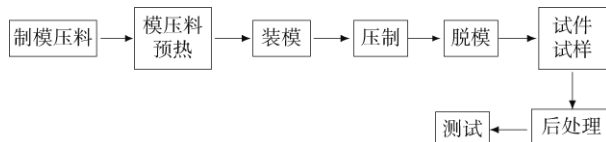


图1 模压成型工艺流程图

1.4 性能测试

洛氏硬度(HRM)按GB/T 9342-2000测试;

冲击强度按GB/T 1043-1993测试;

吸水性按GB/T 1034-1998测试;

压缩性能按GB/T 1041-1992测试;

摩擦磨损性能采用DMS试验机,对偶材质为硬度170~210 HB的HT200铸铁,在压强为 9.81×10^5 Pa、圆盘转速为480 r/min条件下,在100、150、200、250、300、350℃时按GB 5763-1986测试。

2 结果与讨论

2.1 基体树脂对材料摩擦性能的影响

开环聚合酚醛树脂是以酚类化合物、胺类化合物和甲醛为原料合成的一类杂环中间体——苯并恶,在加热和/或催化剂的作用下,该中间体发生开环聚合,生成类似酚醛树脂的网状结构^[8],开环聚合酚醛树脂聚合时与普通酚醛树脂固化时的缩聚反

应不同,它在聚合时无小分子释出,同时又具有稳定的苯环,所以高温摩擦系数稳定,恢复性好,且成型工艺简单,故比较适合做高温制动材料的基体。表 1 列出开环聚合酚醛树脂的性质。

表 1 开环聚合酚醛树脂的性质				
项目	挥发酚 / %	游离酚(或胺) / %	软化点 / °C	环化率 / %
数值	<3	<5	70 ~80	94

硼改性(FB)酚醛树脂也是一种常用的耐热摩擦材料的基体,对开环聚合酚醛树脂基和优选的 FB 酚醛树脂基摩擦材料的摩擦性能进行了对比,结果如表 2 所示。

表 2 不同类型树脂基体摩擦材料的摩擦性能对比							
树脂类型	项 目	测试温度 / °C					
		100	150	200	250	300	350
FB 酚醛树脂	μ	0.36	0.37	0.39	0.39	0.38	0.38
	$\Delta V / \times 10^7 \text{ cm}^3 (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$	0.0296	0.0236	0.0196	0.0262	0.0279	0.0315
开环聚合酚醛树脂	μ	0.36	0.37	0.39	0.38	0.37	0.37
	$\Delta V / \times 10^7 \text{ cm}^3 (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$	0.0096	0.0092	0.0085	0.0089	0.0093	0.0098

注: μ ——摩擦系数; ΔV ——磨损率。下同。

从表 2 可看出,开环聚合酚醛树脂基摩擦材料的摩擦系数比较稳定,而磨损率较 FB 酚醛树脂基摩擦材料低一个数量级,这必将大大延长摩擦材料的使用寿命。

另外,摩擦材料的抗热衰退性是重要的性能指标。所谓“热衰退”,即在摩擦表面温度较高时,摩擦系数产生较大幅度的降低。从表 2 可以看出,开环聚合酚醛树脂基摩擦材料的摩擦性能稳定,从 250 °C 到 300 °C 其摩擦系数仅下降 0.01,而从 300 °C 到 350 °C 其摩擦系数几乎不变,在整个升温过程中,摩擦系数变化很小,从 100 °C 到 300 °C 变化幅度为 0.03,说明其具有较强的抗热衰退性。该材料具有优良的抗热衰退性的主要原因除了钢纤维和碳纤维的混杂效应外,还得益于摩擦材料基体的良好耐热性,即开环聚合酚醛树脂的良好耐热性能,在实验温度范围内不发生热分解,且通过与其它材料共混改性后,使摩擦表面能够形成一层稳定的界面膜,该膜层既坚实又柔韧,不易脱落,保证了摩擦材料的稳定,从而使摩擦材料具有较强的抗热衰退性。

2.2 基体树脂含量对材料摩擦性能的影响

树脂在摩擦材料中起着基础性作用,它将材料中其它部分牢固的粘接在一起,使之成为有机整体,从而具有一定的性能。当树脂含量较少时,由于其

各部分是松散的粉末状物质,就不能组成具有任何使用性能的材料;而当树脂含量达到某一特定值(最低树脂含量)时,增强纤维、填料等物质之间恰好连接在一起,组成一个有机整体,材料的各种性能,如吸水性、冲击性能等会出现明显的改善;继续增加树脂含量,一方面材料的性能会出现一定程度的提高,另一方面,树脂的价格一般较高,会导致材料的成本增加;当摩擦材料中树脂含量过高时,会导致材料成本太高,而耐热性能、硬度和摩擦性能降低。所以,在最低树脂含量以上,应有个性能价格比较为合理的树脂含量,即最佳树脂含量。此时,树脂的含量恰好使每个粒子在各个方向上都通过树脂作用而与其它部分连接,既不能因缺少树脂而使某些粒子与其它部分没有形成紧密连接,也不能因树脂过多而使其堆积在粒子之间。这样由最佳含量树脂组成的摩擦材料既具有优良的性能,成本又不会太高。

固定其它组分含量,变化树脂基体含量制得标准试样,通过测试不同树脂含量摩擦材料的摩擦性能来确定最佳树脂含量。不同树脂含量摩擦材料的摩擦系数和磨损率实验结果如表 3 所示。由表 3 可以看出,在以开环聚合酚醛树脂为基体的摩擦材料中,树脂质量分数为 16% 时,摩擦系数较高,但随温度的波动较大,且磨损率也较大;树脂质量分数为 18% 时,磨损率达到最小,摩擦系数也较高而稳定;树脂质量分数为 19% 时,摩擦系数达最高而且稳定,磨损量较小;树脂质量分数为 20%、22% 时,摩擦系数高而稳定,但磨损率较大。所以可认为,18% ~19% 为最佳树脂含量。

表 3 不同含量开环聚合酚醛树脂基体摩擦材料的摩擦性能							
项 目	温度 / °C	树脂质量分数 / %					
		16	18	19	20	22	24
μ	100	0.33	0.33	0.36	0.31	0.33	0.30
	150	0.37	0.35	0.37	0.36	0.35	0.33
	200	0.30	0.37	0.40	0.38	0.40	0.37
	250	0.29	0.36	0.39	0.36	0.38	0.30
$\Delta V / \times 10^7 \text{ cm}^3 (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$	100	0.0177	0.0058	0.0061	0.0164	0.0160	0.0195
	150	0.0185	0.0052	0.0069	0.0240	0.0295	0.0201
	200	0.0196	0.0065	0.0073	0.0330	0.0349	0.0295
	250	0.0212	0.0070	0.0079	0.0260	0.0243	0.0340

经分析认为,树脂含量低时,摩擦系数小,磨损率大,其主要原因在于树脂不能很好的粘结摩擦材料中的纤维与粉末填料,导致摩擦过程中摩擦成分很快脱落,加大了磨损率;而脱落成分覆盖在摩擦表面,使摩擦系数降低。当树脂含量过高时,摩擦系数也有下降的趋势,磨损率也增加,这是由于树脂含量

多,一方面,使摩擦表面有机成分含量增加,起到了润滑作用,使增强纤维的作用未得到充分发挥,从而降低了摩擦系数;另一方面,又由于树脂导热性能差,不耐磨,从而加大了磨损率。

2.3 模压成型工艺参数的确定

采用模压成型工艺制备试样,因而成型工艺条件特别是成型温度就应该是由树脂决定的,可以通过对树脂热性能的分析来确定成型温度,并了解其在固化过程中的变化。

图2为开环聚合酚醛树脂的DSC曲线。从图2可以看出,加热过程中,在126℃开始固化反应,在205℃固化反应速度达到最大。所以成型温度确定为200℃,固化时间为3 min/mm。

为了考察固化效果,对固化后的材料进行DSC测试,结果如图3所示。从图3可以看出,图中曲线比较稳定,在365℃之前基本无波动,这说明固化已完全。所以成型温度选在200℃比较合理。而且采用开环聚合酚醛树脂作基体树脂时,固化过程中由于无小分子产生,所以模压过程中不必排气,这不仅可以使成型工艺简化,大大降低劳动强度,而且可以减少废品率。

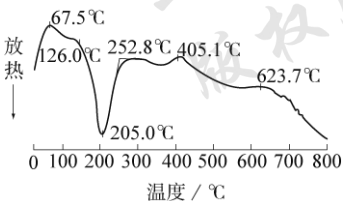


图2 开环聚合酚醛树脂的DSC曲线

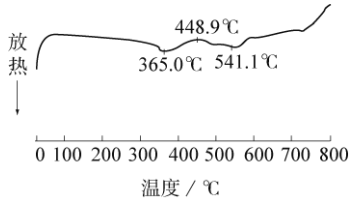


图3 开环聚合酚醛树脂基摩阻材料的DSC曲线

2.4 摩阻材料的力学性能

对制得的试样进行物理力学性能测试,测试结果与铁路准高速列车用摩阻材料的技术要求比较如表4所示。由表4可见,制备的摩阻材料的物理力学性能均达到了准高速列车用摩阻材料的技术要求,且所制备的摩阻材料具有优良的冲击性能。该摩阻材料具有良好的力学性能主要是由于树脂对增强材料和填料的牢固粘接,使整个材料成为有机整体,载荷能均匀的分布和传递。当然,良好的力学性

能也与增强材料和基体材料的良好性能密切相关。

表4 所制备的摩阻材料的物理力学性能测试结果

项 目	准高速列车用摩阻材料技术要求	开环聚合酚醛树脂基摩阻材料
压缩弹性模量/GPa	<3.0	3.0
冲击强度/kJ·m ⁻²	>2.0	5.3
洛氏硬度(HRM)	60~100	67.9
压缩强度/MPa	≥25	49.8
吸水率/%	<2	0.81

2.5 台架实验结果

采用优选的配方和工艺制备开环聚合酚醛树脂基摩阻材料,并对其进行13台架试验。结果显示,该摩阻材料的性能完全符合铁道部对准高速列车摩阻材料的技术标准要求,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,可以用作准高速列车的闸瓦材料。

3 结论

(1) 采用开环聚合酚醛树脂为基体制备出高摩阻性能的混杂纤维增强摩阻材料,其摩擦系数适宜而稳定,磨损率极低,且抗热衰退性优异。

(2) 当树脂质量分数为18%~19%时,该开环聚合酚醛树脂基摩阻材料的磨损率达到最小,摩擦系数也较高而稳定。

(3) 模压成型工艺参数研究表明,采用200℃模压成型,可以获得固化良好的制品。

(4) 所制备的摩阻材料的物理力学性能达到准高速列车用摩阻材料技术要求,可以作准高速列车闸瓦材料使用。

参考文献

1 朱铁宏,高诚辉.摩阻材料的发展历程与展望.福州大学学报(自然科学版),2001,29(6):52
2 杨淑静.新型碳纤维摩阻材料的研究.青岛大学学报(工程技术版),2002,17(4):78
3 Blanco C, Bermejo J, Marsh H, et al. Chemical and physical properties of carbon as related to brake performance. Wear, 1997, 213(1): 1
4 Byrne C, Wang Z Y. Influence of thermal properties on friction performance of carbon composites. Carbon, 2001, 39(12): 1789
5 方科,任永杰,张洋.高性能摩阻材料用酚醛树脂.北京化工大学学报,1999,26(4):33
6 杨淑静,宋国君.混杂纤维摩阻材料最低和最佳基体树脂含量的确定.青岛大学学报(工程技术版),2004,19(3):12
7 李胜方,付继芳,王洛礼.苯并恶 的研究进展.精细石油化工进展,2004,5(8):47
8 纪凤龙,顾宜,谢美丽,等.一种新型苯并恶 中间体的合成及其固化性能的研究.塑料工业,2001,29(2):28

STUDY AND APPLICATION OF RING-OPENING POLYMERIZED PHENOLIC BASIS FRICTIONAL MATERIAL

Yang Shujing, Zhao Yunguo, Song Guojun, Sun Cuihua

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

ABSTRACT A new type of friction material was prepared with ring-opening polymerized phenolic as matrix resin and carbon fiber and steel fiber as reinforcements. Through frictional properties testing and DSC analysis, the effects of the matrix resin on the material's properties were investigated. The results indicated that the frictional material had condign frictional coefficient, extremely low wear-rate and excellent heat-resistance. The contents of the resin influenced the frictional properties of the material remarkably. The wear-rate was the lowest and the frictional coefficient was high and stable when the resin content reached to 18% - 19%. The results of the study on the mould molding technique parameter indicated that the product with favorable solidifying was obtained at 200℃. The properties of the frictional material could fully meet the national standard and the technical requirement of the quasi-high-speed train, and it could be used as the brake material for the quasi-high-speed train.

KEYWORDS carbon fiber, steel fiber, friction material, ring-opening polymerized phenolic, frictional property

宁波推出 PTFE 层压面料

宁波登天氟材有限公司在中科院化学所、中国纺织科学研究院和上海有机氟研究所等单位支持下,运用国际流行的分学科研究开发模式,日前成功开发出一种既防水又透气的新型面料——聚四氟乙烯 (PTFE) 层压织物,并批量生产。该面料的研制成功,缩短了我国与世界功能性面料先进水平的差距。PTFE 俗称塑料王,具有极其稳定的化学性能、耐腐蚀、抗老化、使用温度范围广(-190 ~ +260℃)、阻燃、拒水。将 PTFE 拉伸为极薄的微孔膜,并与尼龙、涤纶面料复合层压。该层压面料具有极佳的防水、透气和防风功能,保证人体的汗气能自由排出,达到干爽舒适的效果,被称为“可呼吸的功能性面料”。其产品还可广泛运用于化工、机械、电子、航天和环保等领域。

(中塑商务网)

GE 塑料新品尼龙助宝马改善性能

GE 塑料集团近日宣布,宝马公司通过使用 GE 塑料集团的 Noryl、Lexan 和 Cyclocac 树脂,对从仪表板到车前灯等多种部件进行重新设计,从而达到了减轻质量、耐候性增强等诸多效果。宝马公司是使用一种名叫 SGI 的专利模塑成型技术来减轻宝马 3 系车型的仪表盘托架质量,为此他们选择了 GE 塑料集团的 Noryl Classico PX2390 10% 玻璃纤维增强树脂,该材料具有与 SGI 发泡剂绝佳的兼容性和很高的刚度,在质量减轻 15% 的同时,改善了车辆的操作性和稳定性。另外,宝马公司还在其车头灯和内部指示灯玻璃罩选用了 GE 塑料集团的 Lexan 树脂和 Visualfx 特效树脂;中央面板控制台选用了 Cyclocac 树脂;喷气嘴选用了 Noryl 树脂。

(中塑机网)

透明抗冲击性新品

随着客户对透明度高、抗冲击性好且应用范围更加广泛的产品需求日益增加,在原有聚合物产品系列的基础上,SABIC 又推出一种新的共聚物级别系列——SABIC PP CPC Clearpact Range。该产品具有良好的抗冲击性,且透明度非常高。SABIC PP CPC Clearpact Range 是 SABIC 研制出的一种新产品,在市场上也属首创。由于该产品将无规共聚物的

高透明特性与嵌段共聚物的高抗冲击性能相结合,一举两得,在聚丙烯产品中独树一帜,为客户带来极大好处。这款 SABIC PP CPC Clearpact Range 新产品将极大的吸引众多客户的兴趣,例如薄壁容器行业,它既可应用于低温环境,也可应用于生产微波产品。其它主要行业还将包括玩具业、媒体包装业以及家居市场等,这些行业的客户希望试用 SABIC 的新产品,以便尽早享受这一新产品带来的诸多好处。

SABIC PP CPC Clearpact Range 是利用 SABIC 在欧洲顶级的研究及技术设施与欧洲客户通力合作而研制成功的。目前,各不同级别的 SABIC PP CPC Clearpact Range 系列产品正在研制过程中,以满足不同市场和加工技术的需要。这一产品现在只在欧洲有售。

(中塑行网)

辽阳石化新型共聚酯研发成功

辽阳石化公司研究院自主研发的新型共聚酯(PETG)项目近日通过中国石油超前共性科研项目验收。

新型共聚酯是一种新型聚酯产品,其特点是透明性好、韧性强以及绿色环保,可应用于透明塑料板材、片材、容器瓶等领域,并且因其优异的加工性能和绿色环保性能,有取代聚氯乙烯、接近聚碳酸酯趋势,具有广阔的市场前景。

目前,国际上仅有美国伊斯曼化学公司和韩国 SK 公司拥有这种产品的生产技术,并垄断了我国全部市场份额。辽阳石化公司新型共聚酯的成功自主研发,打破了国外大公司在这一领域的垄断局面,实现了技术储备,为中国石油参与国际聚酯市场竞争创造了有利条件。

新型共聚酯的开发是 2004 年由中国石油天然气股份有限公司炼化中心确立的一项超前储备技术项目,由辽阳石化公司研究院具体负责。该项目组通过自主创新,力克技术难关,顺利完成了小试和中试,并在年产 2 万 t 的 PTA 法半连续聚合装置完成工业化试生产,产品各项指标均达到国外公司同类产品的质量指标。试验产品试用后得到用户认可,并且供不应求,预测国产化后每吨可获利万元。

目前,该项目已申报两项具有自主知识产权的国家发明专利,并已经得到受理。

(工程塑料网)