

桐油改性酚醛树脂及其在刹车片中的应用研究^{*}

邵美秀 陈 敏 袁新华 程晓农

(江苏大学材料科学与工程学院, 镇江 212013)

摘要 将苯酚和桐油在酸性条件下反应,然后在碱性条件下与甲醛反应制得桐油改性酚醛树脂。利用红外光谱、差示扫描量热法对桐油改性酚醛树脂的结构和固化过程进行研究,并测试其剪切强度、冲击强度和硬度等力学性能。结果表明,桐油改性酚醛树脂的剪切强度、冲击强度较未改性树脂大,硬度适中。将桐油改性酚醛树脂制成刹车片,测试其摩擦磨损性能。结果表明,刹车片的摩擦系数大、摩擦性能稳定、磨损率低。

关键词 酚醛树脂 桐油 改性 刹车片 摩擦磨损

摩阻材料广泛应用于各种交通工具和工程机械的离合器和制动器中,使用环境苛刻,如高温、高冲击、与水 and 油介质接触。树脂基体作为粘结剂,对摩阻材料的热衰退性能、恢复性能、摩擦性能和力学性能有着直接的影响。酚醛树脂具有良好的耐热性和力学性能,原料易得,价格便宜,生产设备简单,一直是摩阻材料最重要的树脂基体,应用于摩阻材料已有 70 余年的历史。但未改性的酚醛树脂脆性大、韧性差、耐热性不足,制得的摩阻材料模量高、强度较低,使用时噪音较大,且热分解温度低,摩擦层的分解残留物性能不稳定。

桐油是我国的优势林产资源,其主要成分是十八碳共轭三烯-9、11、13 酸甘油酯。桐油的原料来源充足、性能稳定、价格低廉,因此笔者采用桐油对酚醛树脂进行改性,以提高酚醛树脂的韧性、耐热性,并将改性酚醛树脂用于刹车片中,试验证明,该树脂可以改善刹车片的性能,简化生产工艺,并降低成本。

1 实验部分

1.1 原材料

苯酚:分析纯,上海化学试剂站中心化工厂;

甲醛:分析纯,含量 37%,上海化学试剂有限公司;

桐油:工业级,上海化学试剂有限公司;

盐酸:化学纯,含量 36%~38%,上海化学试剂有限公司;

氨水:分析纯,含量 25%,上海化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

反应釜:GCF 型,大连自控设备厂;

循环水式多用真空泵:SHB-B95 型,郑州长城科工贸有限公司;

高速混合机:SHR 型,张家港华明机械有限公司;

液压成型机:YJ-450 型,华城液压机电有限公司;

傅立叶红外光谱分析仪(FT-IR):Nicolet Nexus470,美国尼高力仪器公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Perkin Elmer-4 型,德国耐驰仪器制造有限公司;

组合冲击试验机:XJ-50Z 型,承德试验机有限责任公司;

电子万能试验机:WD-I 型,承德试验机有限责任公司;

洛氏硬度计:XHR-150 型,上海材料试验机厂。

1.3 改性树脂的合成

(1) 桐油-苯酚反应产物的合成

往反应釜中加入苯酚、酸性催化剂盐酸并搅拌均匀,在快速搅拌下缓慢加入桐油,升温至 100~110℃反应 3 h,停止加热并在搅拌下冷却至室温,即得桐油-苯酚反应产物。

(2) 桐油改性酚醛树脂的合成

在反应釜中加入桐油-苯酚反应产物,加热搅拌,在 50℃加入甲醛,搅拌均匀后再加入碱性催化剂氨水,缓慢升温至 100~110℃反应 2 h。当反应物出现黄色浑浊时,到达缩合终点,立即冷却,到 50℃时开始真空脱水。当脱水量达到一定程度即树脂液变成棕色透明时,立即停止脱水,加入适量的无水乙醇搅拌溶解,冷却到室温出料,即得桐油改性酚醛树脂。

^{*} 浙江省重大科技攻关项目(2003C11018)

收稿日期:2005-05-12

1.4 刹车片的制备

按 28% 桐油改性酚醛、50% 玻璃纤维及 22% 摩擦性能调节剂和填料的比例混料, 加入预热并涂有脱模剂的模具中, 加压至 15 MPa, 在 $(170 \pm 5)^\circ\text{C}$ 下保温 30 min. 然后脱模在 $(180 \pm 5)^\circ\text{C}$ 下保温 6 ~ 8 h 进行热处理。经磨饰加工得到刹车片成品。

图 1 为刹车片制备工艺流程。

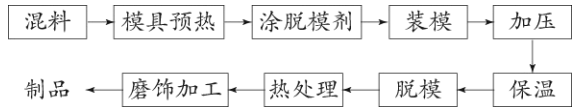


图 1 刹车片制备工艺流程

1.5 分析测试

FT-IR 分析: 用涂膜法在 FT-IR 仪上进行。

DSC 分析: 在 DSC 分析仪上进行。

力学性能测试: 冲击性能按 GB/T 1843 - 1996 测试, 试样为 55 mm × 6 mm × 4 mm。剪切强度按 GB/T 16491 - 1996 测试。硬度按 GB/T 9342 - 1988 测试。

摩擦磨损性能测试: 按 GB 5763 - 1998 中规定进行检测, 按 GB/T 2573 - 1989 衡量。

2 结果与讨论

2.1 桐油改性酚醛树脂的结构表征

桐油的 FT-IR 谱如图 2 所示。桐油 - 苯酚产物的 FT-IR 如图 3 所示。比较图 2 和图 3 的吸收峰可知, 图 2 中的 $3\,013.94\text{ cm}^{-1}$ 、 991.39 cm^{-1} 吸收峰在图 3 中消失; 图 2 中的 $1\,747.22\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰在图 3 中仍然出现; 在图 3 中出现 $3\,420.35\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,700.22\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,513.25\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,456.68\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰; 图 3 中

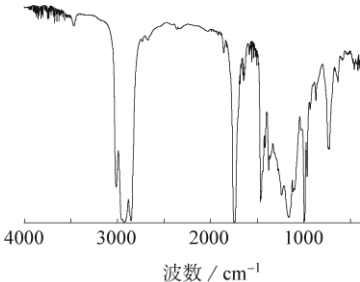


图 2 桐油 FT-IR 谱图

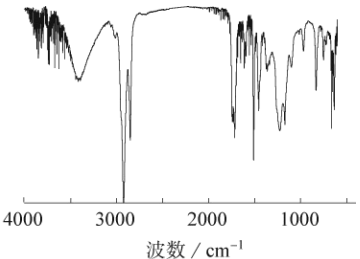


图 3 桐油 - 苯酚产物的 FT-IR 谱图

还出现了 831.71 cm^{-1} 、 756.24 cm^{-1} 吸收峰。可见桐油与苯酚的反应是苯酚中酚羟基的邻、对位氢和桐油分子链中的共轭双键之间的反应, 在反应过程中苯酚的酚羟基和桐油分子链中的酯基均未参加反应^[1,2]。

2.2 桐油改性酚醛树脂的热分析

桐油改性酚醛树脂的 DSC 曲线如图 4 所示。由图 4 可知^[3], 桐油改性酚醛树脂的固化过程分为两个阶段: 在 100 ~ 150℃ 出现一个吸热峰; 在 150 ~ 250℃ 出现一个大的固化放热峰, 峰顶为 196.7°C , 也就是热效应最大时的温度。

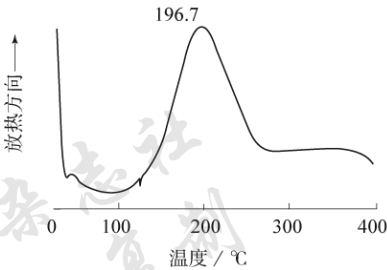


图 4 桐油改性酚醛树脂的 DSC 曲线

由 DSC 分析和 FT-IR 分析结果可知, 固化过程的第一阶段属于树脂中存在的少量水分、溶剂及游离酚等小分子物质受热挥发及羟甲基的缩合; 第二阶段主要是羟甲基的进一步缩合和醚键的断裂从而形成亚甲基, 并产生少量的水分和甲醛等小分子物质。整个固化过程主要是羟甲基的缩合反应和醚键的断裂反应, 而酚羟基和桐油分子均未参加反应。

2.3 桐油改性酚醛树脂的力学性能

桐油改性酚醛树脂的力学性能见表 1。由表 1 可知, 改性树脂的剪切强度和冲击强度都较普通酚醛树脂高, 其剪切强度高, 粘结性就好; 冲击强度高, 韧性就好, 因而桐油改性酚醛树脂的粘结性及柔韧性都得到了显著的提高。而且改性树脂的硬度适中, 若树脂硬度太大, 所制摩阻材料的摩擦噪声大; 硬度太小, 摩阻材料的强度低, 磨损大。因此, 桐油改性酚醛树脂适合作为摩阻材料的树脂基体。

表 1 酚醛树脂的力学性能

项 目	普通酚醛树脂	改性树脂
剪切强度 / MPa	9.7	15.4
冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	73.4	110.6
洛氏硬度 (HRR)	118.2	120.6

2.4 桐油改性酚醛树脂刹车片的摩擦磨损性能

用桐油改性酚醛树脂作基体树脂压制的玻璃纤维刹车片的摩擦磨损性能和力学性能列于表 2。

由表 2 可知, 按 GB/T 257 - 1986 标准, 桐油改

表 2 刹车片的摩擦磨损性能和力学性能

项 目		数 值					
测试温度(升温)/℃		100	150	200	250	300	350
摩擦系数	指标	0.30 ~0.60	0.30 ~0.60	0.30 ~0.60	0.30 ~0.60	0.25 ~0.60	0.25 ~0.60
	实测	0.48	0.51	0.51	0.40	0.32	0.34
磨损率/ $10^{-7}\text{cm}^3\cdot(\text{N}\cdot\text{m})^{-1}$	指标	0.31	0.46	0.71	1.43	2.50	5.0
	实测	0.11	0.09	0.12	0.25	0.73	1.12
测试温度(降温)/℃		300	250	200	150	100	
摩擦系数	指标	0.25 ~0.60	0.30 ~0.60	0.30 ~0.60	0.30 ~0.60	0.30 ~0.60	
	实测	0.40	0.41	0.40	0.36	0.33	
冲击强度/ $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$		618					
布氏硬度(HB)		18.1					

性酚醛树脂压制的刹车片达到国标所规定的性能指标,高温磨损率远低于国标要求,低温(100 ~ 200℃)摩擦系数达到 0.48 ~0.51,高温(250 ~ 350℃)摩擦系数可达 0.32 ~0.41,且摩擦系数恢复性好,可保持在 0.40 左右。结果表明,桐油改性酚醛树脂刹车片具有较理想的韧性和抗热衰退性能。

由于桐油改性酚醛树脂柔韧性提高,从而使刹车片与摩擦对偶的抱合性提高了,于是接触面增加,导致低温摩擦系数提高;当制动过程导致摩擦表面温度急剧上升时,刹车片中的基体树脂在高温下热分解出焦油状物质覆盖在摩擦表面起到润滑作用;另一方面热分解挥发出的水分、有机物等在摩擦表面产生挤压力,降低了有效接触压力,从而使摩擦系数有所下降;在降温恢复过程中,摩擦表面残留的树脂分解物已被碳化,形成了一种较稳定的碳化膜,该膜层坚实、柔韧、不易脱落,从而保证了摩擦系数的

稳定。

3 结论

(1) 桐油与苯酚之间的反应是桐油分子链中的共轭双键与酚羟基邻、对位氢之间的反应。

(2) 桐油改性酚醛树脂的韧性、耐热性和粘结性得到了明显的提高,改性树脂的力学性能也很好。

(3) 桐油改性酚醛树脂作基体树脂制备的刹车片摩擦系数大、摩擦性能稳定,改性树脂有望作为摩擦材料的树脂基体。

参考文献

1 Yoshimura. Reaction of 3-methyl phenol with tung oil. Appl Polym Sci, 1983, 28: 1147
2 Yoshimura. Products characterization of tung oil-phenol reaction based on analysis of a model reaction. Polym Sci Polym Chem, 1986, 24: 2351
3 董严明. 高分子材料实用剖析技术. 北京: 中国石化出版社, 1997.

STUDY ON PHENOLIC RESIN MODIFIED WITH TUNG OIL AND ITS APPLICATION TO BRAKE BLOCK

Shao Meixiu, Chen Min, Yuan Xinhua, Cheng Xiaonong

(School of Material Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

ABSTRACT Phenolic resin was modified with tung oil. First phenol and tung oil reacted in condition of acid and then they reacted to formaldehyde in condition of basicity. The structure and curing process of modified resin were investigated by means of FT-IR spectra and DSC, and mechanical properties of modified resin were tested. The results showed that the shear strength and impact strength were superior to those of pure resin, and the hardness was mezzo. The modified resin was applied to brake block, and the friction property and wear property were measured. The results indicated that the friction coefficient was great, the friction property was stabilized and the wear rate was low.

KEYWORDS phenolic resin, tung oil, modification, brake block, friction and wear

欧盟将资助发光聚合物的研究

据报道,一家欧洲财团将投资 2 000 万欧元以便进行平面塑料光源的商业性开发。

由欧盟发起的这一项目旨在加强对有机发光二极管所使用的有机聚合物进行基础性研究,这些有机聚合物在通电状态下发出光,可应用于信息技术和照明行业。该项目由欧

盟正在执行的第 6 次框架计划提供部分资助,该项目的合作者包括荷兰飞利浦和德国西门子公司,以及来自法国、德国、波兰、比利时、意大利、芬兰、荷兰和瑞士的大学和科研机构。一位来自荷兰飞利浦公司的该项目协调员称,最近几年,有机发光二极管技术已获得长足进步,预计它们将成为新一代固态光源。(童全生)