

摩擦材料中树脂基体的选用^{*}

陈海燕 王成国 王海庆 庄光山

(山东大学材料科学与工程学院, 济南 250061)

摘要 概述了摩擦材料对树脂基体的性能要求, 讨论了硼改性酚醛树脂、三聚氰胺-腰果壳油改性酚醛树脂和开环聚合酚醛树脂的改性方法, 并对它们的热性能进行了比较分析, 测试了以这三种改性酚醛树脂为基体的摩擦材料的摩擦性能。结果表明, 三聚氰胺-腰果壳油改性酚醛树脂为适宜的摩擦材料用基体树脂。

关键词 摩擦材料 酚醛树脂 改性 摩擦性能

摩擦材料主要是由树脂基体、纤维增强材料、摩擦性能调节剂及填料等四类组分混合后热压而成。树脂基体是摩擦材料中的重要组分, 但同时也是摩擦材料中化学性能、热稳定性最差的组分, 它的性能直接影响摩擦材料的热衰退性能、恢复性能、磨损性能和机械性能^[1]。随着各种车辆和机械使用工况条件的提高, 对摩擦材料的热性能和制动力矩的稳定性要求不断提高, 从而对树脂基体提出了新的要求, 如要求有较高的热分解温度、足够的摩擦系数和良好的热恢复及耐磨性等。酚醛树脂(PF)作为摩擦材料最基本的树脂基体使用已有 70 余年的历史。传统的 PF 脆性大, 耐热性不足, 制得的摩擦材料模量高、强度过低、噪音大、热分解温度低、摩擦层的分解残留物性能不稳定^[2]。因此, 对 PF 进行改性, 提高其耐热性和韧性一直是人们研究的重要课题。笔者对硼改性 PF、三聚氰胺-腰果壳油改性 PF 和开环聚合 PF 等三种改性 PF 进行了比较, 从而优选出一种适于用作摩擦材料的基体树脂。

1 实验部分

1.1 主要原料

硼改性 PF: 88[#], 蚌埠市耐高温树脂厂;

三聚氰胺-腰果壳油改性 PF: 5160, 海盐华强树脂有限公司;

开环聚合 PF: 四川大学;

短切碳纤维: 3~5 mm, 山东天泰碳纤维公司;

钢棉纤维: 0[#], 3.5 mm, 南阳金属纤维公司;

硫酸钡、硅灰石等填料: 市售。

1.2 实验用设备、仪器

混料搅拌机: 自制;

塑料成型液压机: Y/AD-100, 天津锻压机械厂;

定速式摩擦试验机: D-MS, 东风汽车设备制造厂;

热分析系统: TG40/DSC404, 日本岛津制作所。

1.3 试样制备及工艺条件

摩擦试样的制备工艺过程为: 称量→混料→预烘→热压→后处理→试样。

其中预烘工艺为: 温度 80℃, 时间 10 min; 热压工艺为: 模温 160~180℃, 压力 8~15 MPa, 保压时间 1.5~3.0 min/mm; 后处理工艺为: 温度 160℃, 时间 2 h。

1.4 性能测试

摩擦性能按 GB 5763-86《汽车制动衬片》中规定的方法, 测定试样在 100℃、150℃、200℃、250℃和 300℃时的摩擦系数和磨损率; 热性能分析的升温速率为 10℃/min, 气氛为空气。

2 结果与讨论

2.1 改性方法及三种改性 PF

目前, 国内外对 PF 改性的方法很多, 但从 PF 的反应机理来看, 改性途径有三个: ①封锁酚羟基, PF 分子中的酚羟基容易吸水, 是造成 PF 强度不高的原因, 也是 PF 容易生成醌的原因。这个基团的耐热性不好, 封锁酚羟基可改善 PF 的性能; ②引进其它组分, 通过其它组分分隔包围酚羟基, 从而达到改变固化速度、降低吸水性、提高性能的目的; ③引进具有柔性基团的物质, 调节 PF 的刚性^[3]。

(1) 硼改性 PF 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 PF。

由于硼改性 PF 的酚羟基的氢被硼原子取代, 所以耐水性有所提高, 加之其分子中引进了柔性较大的 B—O 键, 因而脆性有所减小, 力学性能有所提高, 固化产物中含硼的三向交联结构使其耐烧蚀性

^{*} 山东省重点基金资助项目(Z99F03)

收稿日期: 2002-10-04

和耐热性比一般 PF 要好,较适合于用作高温制动摩擦材料的基体树脂。

(2) 三聚氰胺-腰果壳油改性 PF 是一种用腰果壳油和三聚氰胺改性的热塑性 PF,由三聚氰胺、腰果壳油、苯酚和甲醛在酸催化下进行缩聚反应而制得^[4]。由于该树脂主链结构中引入了含有二个活性官能团的腰果壳油,致使树脂在 A 阶时的分子量明显大于纯 PF,因而具有良好的力学性能;三聚氰胺被引入主链增加了分子链的刚度,氰胺环的高热稳定性使整个大分子链的耐热性相应提高。

(3) 开环聚合 PF 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 PF 的网状结构^[5]。

开环聚合 PF 聚合时与普通 PF 固化时缩聚反应不同,它在聚合时无低分子物释出,同时又含有稳定的苯环,所以高温摩擦系数稳定,恢复性好,且成型工艺简单,故也较适合于用作高温制动摩擦材料的基体树脂。

2.2 热性能分析

一般摩擦材料的工作温度在 300℃ 以上,随着高速、重载的要求,对基体树脂的耐热性要求越来越高。图 1~图 3 分别示出硼改性 PF、三聚氰胺-腰果壳油改性 PF 和开环聚合 PF 的差示扫描量热(DSC)曲线和热失重(TG)曲线。

图 1 中的 DSC 曲线表明,硼改性 PF 84.5℃ 软

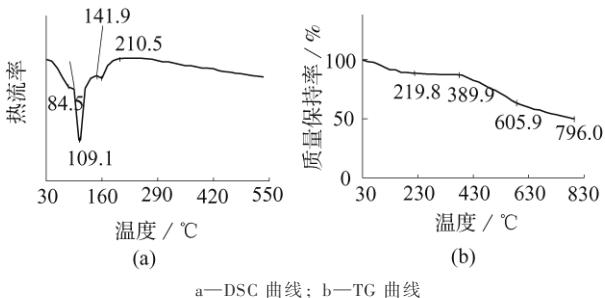


图 1 硼改性 PF 的 DSC 曲线和 TG 曲线

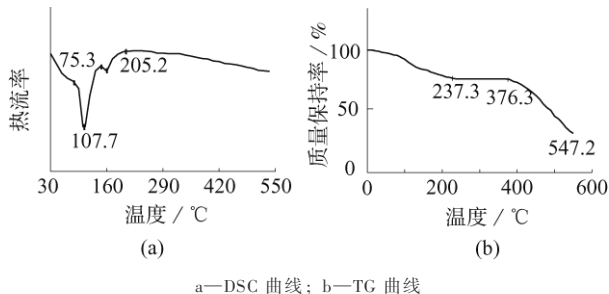


图 2 三聚氰胺-腰果壳油改性 PF 的 DSC 曲线和 TG 曲线

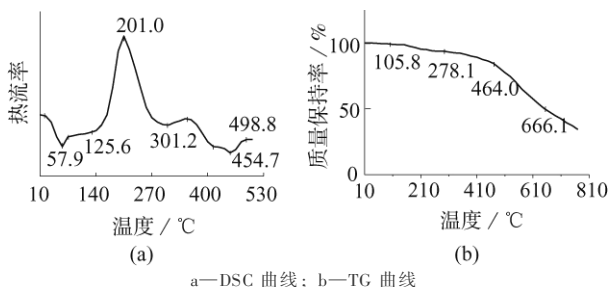


图 3 开环聚合 PF 的 DSC 曲线和 TG 曲线

化,109.1℃ 开始交联固化,141.9℃ 进入 B 阶反应,210.5℃ 时完成 C 阶反应;TG 曲线表明,该树脂在 219.8℃ 完成固化反应时失重率为 8.07%,389.9℃ 时开始分解,到 605.9℃ 时的总失重率为 41.37%。这是由于硼改性 PF 中 B—O 键的形成消耗了酚羟基,而且其键能高于 C—C 键 3 倍,自然极大地提高了树脂的耐热性。图 2 中的 DSC 曲线表明,三聚氰胺-腰果壳油改性 PF 在 75.3℃ 软化,107.7℃ 开始交联固化,经过 B、C 阶反应,到 205.2℃ 完成固化反应;TG 曲线表明,该树脂 237.3℃ 时的失重率约为 14.34%,到 376.3℃ 开始分解,至 547.2℃ 时的失重率达 42.91%。这种改性 PF 耐热性的提高可归结为引入稳定的杂环结构及固化树脂交联密度的提高。图 3 中的 DSC 曲线表明,开环聚合 PF 在 125.6℃ 开始固化反应,201.0℃ 时固化速度达到最快;TG 曲线表明,该树脂在 278.1℃ 完成固化反应时的失重率仅为 6.62%,随后开始缓慢分解,到 666.1℃ 时失重率为 51.62%。这说明该树脂在固化过程中失重不明显,聚合时无挥发分逸出,工艺性能好。

通过以上分析可看出,三种改性 PF 都有较好的耐热性,能满足摩擦材料的使用要求,其中硼改性 PF 热分解温度最高,三聚氰胺-腰果壳油改性 PF 次之,开环聚合 PF 不存在明显的热分解温度。

2.3 摩擦性能分析

分别以三种改性 PF 为基体,按相同配方制得摩擦材料,其摩擦试验结果列于表 1。从表 1 看出,以硼改性 PF 为基体的摩擦材料在实验温度范围内不发生热衰退,摩擦系数随温度的升高而增加;以三聚氰胺-腰果壳油改性 PF 和开环聚合 PF 为基体的摩擦材料的摩擦系数都是随温度的升高而先增加后减小,前者在 200℃ 后发生了热衰退,后者在 250℃ 后发生了热衰退。低温时三聚氰胺-腰果壳油改性 PF 的摩擦系数较高,高温时开环聚合 PF 的摩擦系数最高,硼改性 PF 的摩擦系数在实验温度范

表 1 三种改性 PF 基摩擦材料的摩擦试验结果

树脂基体	摩擦系数					磨损率/ $\times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$				
	100℃	150℃	200℃	250℃	300℃	100℃	150℃	200℃	250℃	300℃
硼改性 PF	0.330	0.343	0.388	0.396	0.400	0.326	0.335	0.350	0.374	0.643
三聚氰胺-腰果壳油改性 PF	0.373	0.388	0.412	0.372	0.331	0.375	0.274	0.254	0.332	0.765
开环聚合 PF	0.331	0.429	0.437	0.445	0.433	0.489	0.449	0.520	0.506	1.780

围内最稳定。在各温区开环聚合 PF 的磨损率都大于硼改性 PF 和三聚氰胺-腰果壳油改性 PF, 硼改性 PF 的磨损率随温度升高而增大, 而三聚氰胺-腰果壳油改性 PF 的磨损率随温度的升高先减小后增大, 在 200℃时的磨损率有最小值。

美国本迪斯研究所的 Rhee 认为, 经过改性的 PF 能在界面形成柔软而又富有韧性的碳化膜, 由此使表面组成和发热均一, 相应提高了摩擦材料的工作温度^[6]。硼改性 PF 中的 B—O 键能大于 C—C 键能, 在高温下能生成黑色坚硬的耐高温碳化层, 对内部结构起保护作用, 衰退后也比较稳定, 故制得的摩擦材料有很高的热稳定性。三聚氰胺-腰果壳油改性 PF 除形成上述碳化膜外, 树脂在热分解时产生的焦油状物质减少并直接汽化, 故能获得较稳定的摩擦性能。因此, 可以认为, 以三聚氰胺-腰果壳油改性 PF 为基体的摩擦材料具有较好的摩擦性能, 并能满足摩擦材料的使用要求。

3 应用实例

20 世纪 90 年代铁路部门开始对列车进行提速, 摩擦制动部件作为列车的易损件和事关安全的重要部件必须采用全新的材料才能适应新的制动工况。从长期使用的可靠性、制造工艺的难易程度及成本等多方面加以综合考虑, 我们研制出以三聚氰胺-腰果壳油改性 PF 为基体、并以混杂纤维作增强材料的提速列车用制动闸片。在 14 列车动力试验台上对制动闸片的应用特性进行了测试。试验结果表明, 研制的制动闸片在紧急制动、常规制动、洒水制动、坡道调速制动和静摩擦状况下的摩擦性能均十分理想, 而且摩擦系数的离散性很小^[7]。理论分析表明, 三聚氰胺-腰果壳油改性 PF 与其它组

分之间有良好的协同作用, 保证了热裂解产物结构的单一化和不同热作用下结构的稳定化, 同时还使得裂解产物对填料组分有较强的粘结作用。三聚氰胺-腰果壳油改性 PF 的这一特性有利于在闸片的制动工作面形成摩擦膜, 从而使制动闸片在不同制动初速度下摩擦系数的离散性非常小。

4 结论

(1) 硼改性酚醛树脂、三聚氰胺-腰果壳油改性酚醛树脂和开环聚合酚醛树脂都具有较好的耐热性, 能满足摩擦材料的使用要求, 其中硼改性酚醛树脂的热分解温度最高, 三聚氰胺-腰果壳油改性酚醛树脂次之, 开环聚合酚醛树脂不存在明显的热分解温度。

(2) 以上述三种改性酚醛树脂为基体树脂的摩擦材料都具有良好的摩擦性能, 其中三聚氰胺-腰果壳油改性酚醛树脂最适合于用作摩擦材料的基体树脂。

参 考 文 献

1 刘震云, 黄伯云, 李度成, 等. 树脂粘结剂含量对汽车摩擦材料性能的影响. 中南工业大学学报, 1999, 30(5): 509

2 刘晓辉, 赵颖, 王致禄. 摩擦材料用酚醛树脂胶粘剂的研究现状. 粘接, 1999(增刊): 27

3 殷荣忠, 山永年, 毛乾聪, 等. 酚醛树脂及其应用. 北京: 化学工业出版社, 1990.

4 汤希庆, 张元民. 摩阻复合材料基体改性工艺及性能述评. 复合材料学报, 1991, 8(3): 43

5 杨淑静. 新型纤维增强改性酚醛树脂闸瓦材料的研究: [硕士论文]. 济南: 山东工业大学, 1998.

6 顾澄中, 林永谓, 吴叙勤. 国外无石棉摩阻材料现状和开发方向. 摩擦磨损, 1989(1): 1

7 王海庆, 王成国, 庄光山, 等. 混杂纤维增强酚醛闸片在提速列车上的应用研究. 工程塑料应用, 2001, 29(12): 16

SELECTION OF THE RESIN MATRIX IN THE FRICTION MATERIALS

Chen Haiyan, Wang Chengguo, Wang Haiqing, Zhuang Guangshan

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

ABSTRACT The methods about modification of phenolic resin modified with boron, phenolic resin modified with melamine-cashew nutshell oil and ring-opening polymerization phenolic resin are discussed, and the heat resistance of them is compared. The friction performances of friction materials based on the three modified resins are tested. The result shows that the phenolic resin modified with melamine-cashew nutshell oil is a better matrix.

KEYWORDS friction material, phenolic resin, modification, friction performance