

橡胶改性酚醛树脂的研究^{*}

庄光山 王成国 王海庆 孙 毅

姚永强

(山东大学材料科学与工程学院, 济南 250061) (山东铁道学会, 济南 250001)

摘要 通过冲击试验、热分析、摩擦试验等手段研究了硼改性酚醛树脂、腰果壳油改性酚醛树脂、苯并恶 开环聚合酚醛树脂作为摩擦材料基体树脂的各自特点, 以及丁腈、羧基丁腈、丁苯、丁苯吡四种橡胶改性硼改性酚醛树脂的效果。结果表明, 硼改性酚醛树脂可使纤维与填料较好匹配; 羧基丁腈橡胶改性的硼改性酚醛树脂的磨损率最低, 综合性能优于其它三种橡胶改性的酚醛树脂。

关键词 改性酚醛树脂 摩擦系数 摩擦磨损

随着我国旅客列车运行速度的不断提高, 车辆普遍采用盘形制动作为基础制动方式, 而作为摩擦部件之一的制动闸片大多采用合成摩擦材料。这种合成摩擦材料一般由基体树脂、增强纤维、摩擦性能调节剂等组分组成。基体树脂的作用主要是将材料中各组分粘接在一起, 使之成为有机整体。根据闸片与制动盘摩擦制动的特点, 基体树脂应具有一定的耐热性、抗热衰退性及耐磨性, 因此对摩擦材料普遍采用酚醛树脂(PF), 其主要优点是价格低廉、性能稳定, 在一般的工作温度(200~300℃)下不粘流、不分解, 并有足够的强度。但是纯 PF 存在脆性大、耐热性差等缺点, 所以人们大多使用改性 PF 为基体树脂, 不过单独使用改性 PF 作为粘接剂时, 由于摩擦材料中添加的纤维和粉末等组分大多起提高硬度和弹性模量的作用, 导致摩擦材料的硬度和弹性模量偏高, 与制动盘的贴合性差, 而且在摩擦过程中闸片表面不能形成稳定的摩擦膜, 使得摩擦系数不稳定, 磨损量大, 因此通常采用共混改性的方法, 用具有降低硬度和弹性模量效果的橡胶对改性 PF 进一步进行改性^[1,2]。笔者主要以丁腈橡胶、羧基丁腈橡胶、丁苯橡胶、丁苯吡橡胶等对 PF 进行共混改性。

1 实验部分

1.1 原材料

硼改性 PF: 游离酚含量小于 3.5%, 蚌埠高温树脂厂;

腰果壳油改性 PF: 自制;

苯并恶 开环聚合 PF: 四川大学;

丁腈橡胶: 丙烯腈含量 26%, 兰州石化公司;

羧基丁腈橡胶: 丙烯腈含量 42%, 羧基丁腈含量 3%, 兰州石化公司;

丁苯橡胶: 苯乙烯含量 23%, 大成集团;

丁苯吡橡胶: 苯乙烯含量 23%, 吡 含量 40%, 大成集团;

碳纤维: T300, 日本东丽公司;

钢纤维: 0[#]-3.5, 河南军龙公司;

矿物纤维: G60F, 鲁阳公司;

填料: 重晶石、硅灰石、二氧化硅、氧化铝、碳酸钙、铁粉、石墨等, 均为市售产品。

1.2 仪器及设备

高速搅拌机: SK2 型, 张家港轻工设备有限公司;

塑料成型液压机: Y/AD-100 型, 天津锻压机械厂;

定速式摩擦试验机: D-MS 型, 东风汽车设备制造厂;

示差扫描量热仪(DSC): DSC-41 型, 日本电子株式会社;

热重分析仪: TG-40 型, 日本电子株式会社。

1.3 试验方案

首先使用 DSC 和热重分析仪对硼改性 PF、腰果壳油改性 PF、苯并恶 开环聚合 PF 进行热分析, 结合摩擦试验筛选出与所用增强纤维和各种填料相适应的改性 PF。然后使用各种橡胶对筛选出的 PF 进行共混改性。摩擦材料中 PF 的质量分数为 16%~24%, 橡胶为 3%~8%; 增强纤维采用 10%~20% 的钢纤维、10% 的碳纤维及 10%~15% 的矿物纤维混杂; 其余为摩擦性能调节剂。随后对按上述配方设计的摩擦材料进行缺口、无缺口冲击强度试验(按照 GB/T 1043-1993 测试)和摩擦性能试验(按照 GB 5763-1998 测试)。

^{*} 山东省重点资金资助项目(Z99F03)

收稿日期: 2002-08-27

1.4 试样制备

试样采用模压成型工艺制备,其工艺条件如下:
物料预热温度 60 ~80℃,时间 10 min;
成型温度 120 ~180℃;
成型压力 9 ~18 MPa;
保压时间 0.8 ~3.0 min/mm;
放气次数 3 次;
试样出模后进行 180℃/3 h 后处理。

2 结果与讨论

2.1 PF 的选择

硼改性 PF、腰果壳油改性 PF、苯并恶 开环聚合 PF 是目前制动摩擦材料中经常使用的基体树脂。首先对它们进行热分析试验,通过热分析可以得到树脂的热性能和模压料的最佳成型条件。由于 PF 要在摩擦产生的高温条件下保持对其它组分良好的粘接力,要求 PF 的耐热性越高越好,因此耐热性是评价树脂性能的主要指标。

在升温速率为 10℃/min,氮气气氛下进行热分析,其结果如下:

(1) 硼改性 PF 在 110℃有一吸热反应峰,这是该树脂的 B 阶反应,在 154.3℃进入 C 阶反应,在 200.8℃稳定,可以认为固化反应基本结束,在 390℃左右开始分解,在 605.9℃有 60%的余量,可见硼改性 PF 的耐热性能较好。

(2) 腰果壳油改性 PF 在 75.3℃时开始软化,在 107.7℃和 154.4℃出现两个吸热峰,表明它在 107.7℃开始 B 阶反应,到 154.4℃开始 C 阶反应,至 205.2℃时整个固化反应结束,在 376.3℃时开始分解,到 547.2℃时剩余 60%左右。与硼改性 PF 相比,该树脂的耐热性能稍差。

(3) 苯并恶 开环聚合 PF 的固化温度为 200℃左右,耐热性比硼改性 PF、腰果壳油改性 PF 差,在 666.1℃时其失重 51.62%,但它没有明显的分解温度,在高温区域热稳定性能不算太好。

因此,单从树脂的耐热性考虑,选择树脂的次序是:硼改性 PF→腰果壳油改性 PF→苯并恶 开环聚合 PF。但从成型工艺性方面考虑,硼改性 PF 放气量大,成型温度高,成品率在 98%左右;苯并恶 开环聚合 PF 的成品率与腰果壳油改性 PF 相同,几乎为 100%,但固化时间较长,导致生产效率下降,生产成本提高。

另一方面,为考察 PF 作为摩擦材料粘结剂的使用性能,分别以三种改性 PF 为基体制成摩擦材

料(其它组分均相同),在摩擦试验机上进行了摩擦试验,结果如表 1 和表 2 所示。

表 1 改性 PF 摩擦材料的磨损率 $10^{-7} \text{ g}/(\text{N} \cdot \text{m})$

树脂类型	100℃	150℃	200℃	250℃	300℃	变温
硼改性 PF	0.361	0.264	0.462	0.567	0.678	1.950
腰果壳油改性 PF	0.471	0.414	0.479	0.666	0.912	2.110
苯并恶 开环聚合 PF	0.443	0.456	0.592	0.660	1.949	2.967

表 2 改性 PF 摩擦材料的摩擦系数

树脂类型	100℃	150℃	200℃	250℃	300℃	变温
硼改性 PF	0.330	0.343	0.388	0.396	0.400	0.372
腰果壳油改性 PF	0.357	0.380	0.429	0.404	0.371	0.368
苯并恶 开环聚合 PF	0.331	0.429	0.437	0.445	0.433	0.415

表 1、表 2 表明,苯并恶 开环聚合 PF 为基体和腰果壳油改性 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的,腰果壳油改性 PF 在 200℃后就发生了衰退,而苯并恶 开环聚合 PF 的衰退发生在 250℃以后;硼改性 PF 为基体的摩擦材料的稳定性与苯并恶 开环聚合 PF 相当,但摩擦系数的变化率较苯并恶 开环聚合 PF 和腰果壳油改性 PF 小,而摩擦系数仍以苯并恶 开环聚合 PF 为最高。从磨损率来看,硼改性 PF 为基体的摩擦材料的磨损率最小,苯并恶 开环聚合 PF 为基体的摩擦材料的磨损率最大。因此,从摩擦性能考虑,应当首选硼改性 PF 为摩擦材料的基体树脂。

综合考虑三种改性 PF 的耐热性、工艺性和摩擦磨损特性,认为硼改性 PF 树脂是与所用纤维和填料匹配较好的粘结剂,因此决定选择硼改性 PF 为摩擦材料的基体树脂,然后与各种橡胶进行共混改性。

2.2 冲击性能试验

橡胶增韧 PF 是最常见的增韧体系,其原理是采用物理方法将 PF 与橡胶共混,并使橡胶均匀分散在 PF 树脂中形成连续相,形成所谓的高分子合金,从而达到增韧目的,因此混合的均匀程度与增韧效果密切相关,而这与两组分的相容性、共混物的形态结构、共混比例等都有关系。

笔者共设计了 4 个配方: A 为丁腈橡胶改性 PF, B 为羧基丁腈橡胶改性 PF, C 为丁苯橡胶改性 PF, D 为丁苯吡橡胶改性 PF。根据制动闸片的工作条件,其主要的力学性能指标是压缩强度和冲击强度。按 1997 年铁道部发布的《盘形制动装置技术条件(试行)》要求: 闸片的压缩强度大于等于 25 MPa,冲击强度大于等于 2.0 kJ/m²。将 4 种不同的橡胶

改性 PF 制成试样, 并测试了各试样的力学性能, 结果表明 4 种试样的压缩强度均在 40 MPa 以上, 冲击强度如表 3 所示。

表 3 橡胶改性 PF 摩擦材料的冲击强度 kJ/m²

试样	冲击强度	缺口冲击强度
A	10.8	8.8
B	7.7	5.5
C	7.0	5.1
D	8.5	7.0

从表 3 可以看出, A 试样的冲击强度最高, 而 C 试样的冲击强度最低, 这可能是由于丁腈橡胶与 PF 有优良的相容性, 能充分地分散于 PF 中, 形成均匀分散的两相体系, 降低了树脂的脆性, 从而提高了其冲击强度。而丁苯橡胶是非极性二烯类橡胶, 与 PF 的极性相差较大, 因而相容性较差, 使得其胶粒不能均匀地分散到 PF 中, 因此, 它的冲击强度较低。

由于各试样的冲击强度均远超过所要求的冲击强度, 所以在评价橡胶改性 PF 的效果时将冲击强度列为次要的考虑因素。

2.3 摩擦磨损性能试验

对于摩擦材料来说, 摩擦性能是其最关键的指标。一种优良的摩擦材料就是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。表 4 是橡胶改性 PF 摩擦材料的摩擦系数和磨损率。

表 4 橡胶改性 PF 摩擦材料的摩擦系数和磨损率

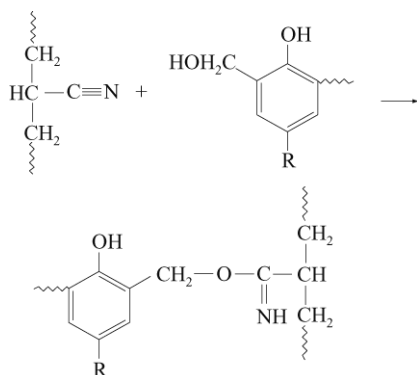
试样	摩擦系数	磨损率 / g · (N · m) ⁻¹
A	0.411	4.20 × 10 ⁻⁸
B	0.410	2.53 × 10 ⁻⁸
C	0.398	5.85 × 10 ⁻⁸
D	0.371	5.05 × 10 ⁻⁸

从表 4 可以看出, 就摩擦系数而言, D 试样的摩擦系数最小, 其次是 C 试样, A 试样和 B 试样的摩擦系数几乎相同。就磨损率而言, B 试样的磨损率最低, C 试样的磨损率最高, 两者相差 1 倍以上。因此, B 试样具有最佳的摩擦性能。

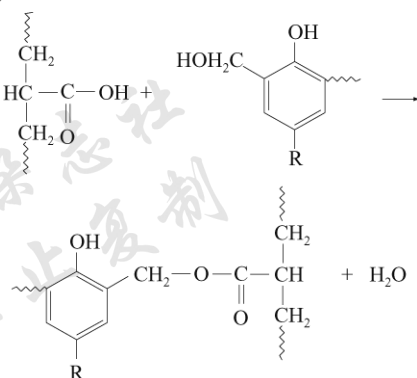
从工艺角度看, PF 与橡胶共混改性属于物理掺混改性, 但在固化过程中, PF 与橡胶发生化学反应, PF 中的羟甲基在硫化条件下能与腈基、羧基或双键发生化学反应, 生成交联结构^[3,4], 显然, 增韧效果与酚醛橡胶间的化学反应程度有关, 采用含有活性基团(如羧基、胺基、环氧基等)的橡胶, 可以明显提高橡胶与树脂间的反应程度, 从而提高增韧效果。

PF 与腈基、羧基、双键的反应如下:

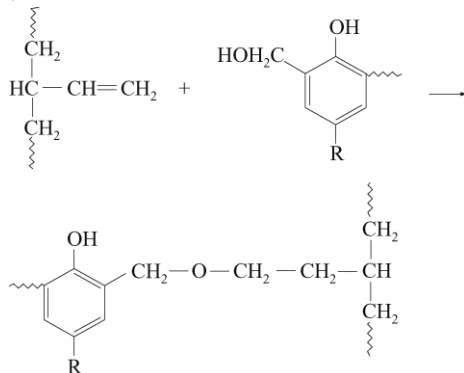
(1) PF 与腈基的反应



(2) PF 与羧基的反应



(3) PF 与双键的反应



PF 与丁腈橡胶的反应包含了 (1)、(3) 两种反应; PF 与羧基丁腈橡胶的反应包含了 (1)、(2)、(3) 三种反应, 反应程度较高, 反映在摩擦磨损试验中表现为磨损率较小, 摩阻性能较好; PF 与丁苯橡胶和丁苯吡橡胶的反应只包含了 (3) 一种反应, 因为丁苯橡胶与丁苯吡橡胶分子中含有苯环与吡 α 环, 阻碍了橡胶与树脂的反应, 降低了反应程度, 因此磨损率较高。

由以上分析可见, 用 PF 与腈基、羧基、双键的反应可以较好地解释不同种类橡胶改性 PF 摩擦材料的摩擦磨损特性, 但与冲击强度的变化规律并不一致, 因此在摩擦材料的研究中不能用冲击强度等

常用的力学性能指标来预测材料的摩擦磨损性能。

3 结论

(1) 采用热分析、模拟摩擦试验、工艺试验等方法,确定硼改性 PF 最适合用作制动摩擦材料的基体树脂。

(2) 通过对 4 种橡胶改性 PF 为基体制成的摩擦材料的冲击强度、摩擦磨损性能试验,表明羧基丁

腈橡胶改性的硼改性 PF 具有最佳的综合性能。

参考文献

- 1 邓本诚,李俊山.橡胶塑料共混改性.北京:中国石化出版社,1996.
- 2 殷荣忠.酚醛树脂及应用.北京:化学工业出版社,1990.
- 3 孙建生,吴春芝,李吉宏,等. J-671 汽车刹车片胶粘剂的研究.中国胶粘剂,2000,9(2):22
- 4 山下晋三,金子东助.交联剂手册.北京:化学工业出版社,1986.

STUDY ON RUBBER MODIFIED PHENOLIC RESIN

Zhuang Guangshan, Wang Chengguo, Wang Haiqing, Sun Yi

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

Yao Yongqiang

(Shandong Railway Association, Jinan 250001, China)

ABSTRACT The different characteristics of PF, YM and BEN phenolic resin serving as matrix of friction material and the modification effects of acrylonitrile butadiene rubber, carboxylated acrylonitrile butadiene rubber, styrene butadiene rubber and vinyl pyridine rubber on phenolic resin are studied by impact test, heat analysis test and tribological test. Results show that PF can make the fiber match filler better, and the phenolic resin modified with carboxylated acrylonitrile butadiene rubber possesses better integrated properties than phenolic resins modified with three other rubbers.

KEYWORDS modified phenolic resin, friction coefficient, friction and wear

亚洲扩增工程塑料产能

(1) 聚甲醛(POM)

泰国 MCG 公司阶段性的 POM 树脂扩厂计划已于 2000 年 7 月建成投产。MCG 计划最终将年产能提高到 5 万 t。杜邦、旭化成在 2002 年 3 月达成协议,在我国的张家港成立合资公司,生产 POM 树脂,预计 2004 年投产,产量将由初期的年产 2 万 t 逐年提升到 6 万 t。

(2) 聚碳酸酯(PC)

由于全球对 PC 树脂的需求日益扩大,各地扩建或新建计划陆续出现。

扩建或新建计划包括:①日本帝人化成在新加坡成立帝人 PC 公司生产 PC,目前产能为 8 万 t/a,预定最终达到 13 万 t/a;②帝人旗下的出光石化与台化在台湾合资成立的台化出光公司,生产 PC 树脂,第一期 5 万 t/a 产能已在 2002 年第一季度完工,预计 2003 年 6 月完成第二期扩建(产能为 5 万 t/a,第三期再扩建产能 5 万 t/a);③奇美与旭化成合资成立旭美化成,于 2002 年 6 月开始生产 PC 树脂,采用的是旭化成的非光气法生产技术,预定在 2003 年,再扩建为 10 万 t/a;④日本三菱集团计划在 2002 年分别完成 7 万 t/a 与 4 万 t/a 的 PC 树脂工厂,其在泰国成立的 Thai PC 合资公司,已形成了 6 万 t/a 的产能;⑤韩国三洋化成在 2000 年底的 PC 产能为 4.5 万 t/a,预定阶段性的扩产计划将把产能提高到 8.5 万 t/a;⑥韩国 LG/陶氏公司于 2001 年加入 PC 树脂的生产行列,产能为 6.5 万 t/a,未来预定扩大到 13 万 t/a;⑦拜耳公司在我国生产 PC 的投资计划,已确定在 2003 年与 2005 年分别各建 5 万 t/a 的 PC 装置。

(3) 聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)

多年来,PBT 树脂市场一直为欧美企业垄断,在继日本业者进入行列后,我国台湾省也将跟进,在台塑二期计划中,有 6.6 万 t/a 级 PBT 厂建设,另外我国与韩国也相继传出有后进厂商加入。目前,日本国内的新计划是 Polyplastics/帝人与 Wintechpolymer 新建 5 万 t/a 厂,再与原有的 2.2 万 t/a 合计,将成为 7.2 万 t/a 的 PBT 生产公司。

(4) 聚酰胺 6(PA6)

由于近年生产 PA6 的原料——己内酰胺取得较易,各地普遍都能自行生产 PA6。其中,我国台湾省的“中石化”于 2000 年动工建设的 3.8 万 t/a 产能,以及 DSM 在我国建设的 4.5 万 t/a 产能最受瞩目。

(5) 聚酰胺 66(PA66)

受原料所限,生产厂商也相对有限。在新增产能方面,旭化成于 2001 年扩产 4.2 万 t/a,而杜邦的具体产能将视市场需求而扩大。

(钟述)

塑料毛衣在西班牙问世

西班牙西北部奥洛特市的一家纺织品公司近期对传统毛衣进行了一次“革命”,该公司利用塑料作为原料织制毛衣获得成功。这种新型毛衣的原料是制造汽水瓶子的聚丙烯。在该产品问世不到一年的时间里,已销售 3 万多件,每件平均销售达 60 美元。产品主要销往欧洲各国以及经济发达的国家如美国和日本等。与普通毛衣相比,塑料毛衣有几个优点:毛衣洗后干得快,不用熨烫,毛衣表面不会起令人讨厌的小毛球,磨损少,经久耐用。穿破后的毛衣还可重新编织,可多次使用。

(中化)