

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.09.032

酚醛摩擦材料研究进展

李萍¹, 石磊¹, 李晓燕², 李燕¹, 连军涛¹, 李承荣¹

(1. 山东非金属材料研究所, 济南 250031; 2. 山东城市建设职业学院, 济南 250103)

摘要: 通过化学改性和共混改性的方法, 可有效提高酚醛树脂的耐热性、韧性和摩擦性, 从而使酚醛制品满足摩擦材料的多种应用需要。从化学改性、共混改性及多种组分改性等方面对酚醛摩擦材料的研究进展进行了综述。并指出多种组分改性(包括化学改性剂、塑料、橡胶、纤维、金属粉体、无机物纳米粉体等)是今后的研究趋势, 在提高酚醛材料摩擦性能的同时对其耐高温性、力学性能等同时进行改良是今后的发展方向。

关键词: 酚醛树脂; 摩擦; 化学改性; 共混改性; 增韧; 耐高温

中图分类号: TQ323.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)09-0145-04

Research Progress of Phenolic Friction Materials

Li Ping¹, Shi Lei¹, Li Xiaoyan², Li Yan¹, Lian Juntao¹, Li Chengrong¹

(1. Shandong Institute of Non-Metallic Materials, Jinan 250031, China;

2. Shandong Urban Construction Vocational College, Jinan 250103, China)

Abstract: The heat resistance, toughness and friction property of phenolic resin can be improved by chemical modification and blending modification, so that phenolic products can meet the needs of friction materials for many kinds of application. From the aspects of chemical modification, blending, multiple components modification, the research progresses of phenolic friction materials were reviewed. The multiple components modification (including chemical modifier, plastics, rubber, fiber, metal powder, inorganic nano powder) is the future research trend was pointed out. Enhancing the friction and wear properties of phenolic materials and its high temperature resistance and mechanical properties at the same time is the development direction in the future.

Keywords: phenolic resin; friction; chemical modification; blending; toughening; high temperature resistance

摩擦材料是一种由树脂基体、纤维增强材料和填料等组分混合热压而成的复合材料, 具有良好的摩擦系数、耐磨损性能和耐热性能, 主要用于各类交通工具和机械设备的制动和传动部件。

树脂基体是摩擦材料的重要组分, 其性能直接影响摩擦材料的耐磨性、力学性能和热衰退性等。酚醛树脂力学性能好、生产工艺简单、原料易得, 是常用的摩擦材料的树脂基体。纯酚醛树脂耐热性差, 其结构中的酚羟基和亚甲基易被氧化, 固化后脆性较大, 韧性差。通过树脂改性提高酚醛树脂的性能得到越来越广泛的研究, 以满足国内工业、机械制造业飞速发展的需要。酚醛树脂的改性方法, 一般包括化学改性和共混改性两种。笔者根据酚醛树脂改性方法的论述, 对改性酚醛摩擦材料的研究和发展进行了分析探讨^[1]。

1 化学改性

酚醛树脂的化学改性, 是通过化学反应在苯酚甲醛树脂的分子中加入其它组分, 改进酚醛树脂的各项性能。具体的改性方法包括: 环氧化羟基或醚化羟基、使分子链在交联状态下更加均匀等。在酚醛摩擦材料的改性中, 多引入油类分子对其进行改性, 以改善其摩擦磨损性能^[2]。

植物油包括亚麻油、桐油、豆油、蓖麻油、腰果壳油等可被用于改性酚醛树脂。实验证明, 植物油改性酚醛树脂固化后可降低脆性, 改善贴合性和稳定摩擦系数, 酚醛树脂的硬度、韧性、耐热性能均得到提高。

陈敏等^[3]将亚麻油和苯酚在酸性条件下反应, 再经过碱性条件与甲醛反应合成改性酚醛树脂。实验证明, 改性树脂的冲击强度为 120.2 kJ/m², 切应力为 18.5 MPa, 洛氏硬度为 111.2。材料摩擦性能稳定, 热衰退温度为 250~350℃, 摩擦系数水平保持在 0.39; 温度降低为 200℃时, 洛氏硬度为 113.2, 磨损率仅为 0.30 cm³/(N·m), 冲击强度为 780 kJ/m², 改性树脂的耐热性、粘结性和韧性较未改性的树脂明显提高。

李永亮等^[4]利用桐油改性酚醛树脂, 实验证明, 普通酚醛树脂在 100~320℃间失重 16.34%, 在 320~600℃间失重 74.31%, 改性酚醛树脂分别失重 6.30% 和 62.42%, 明显提高了桐油改性酚醛树脂的热稳定性, 但对其耐热性能没有影响。红外热像分析表明桐油成为聚合物结构的一部分, 力

联系人: 李萍, 工程师, 主要从事高分子材料信息资料研究工作

收稿日期: 2016-06-30

学测试结果表明桐油改性较大程度改善了酚醛树脂的韧性。李群等^[5]制备的桐油改性(甲阶)酚醛树脂,用于汽车摩擦件的制造,主要性能超过了国家规定的标准,且使用时无噪声产生。

腰果壳油(主要成分为腰果壳酚)可有效调节酚醛树脂的柔韧性,摩擦发热时能产生一定塑性形变,从而使腰果壳油改性酚醛树脂摩擦系数稳定性增大,高温磨损减小,噪声低,同时具有良好的力学性能^[6]。

刘渊等^[7]以腰果壳酚、甲醛、苯酚为原料,制备了腰果壳酚改性酚醛树脂,并以此树脂为基体制备了层压式摩擦制动材料,研究了腰果壳酚用量对层压制动材料耐热性和摩擦系数的影响。实验证明,腰果壳酚用量为122.00 g、甲醛用量为97.30 g、苯酚用量为56.45 g、氨水用量为30.00 g时制备出的改性酚醛树脂的耐热性最好,层压制动材料摩擦系数可达最大值0.42,且稳定无衰减。

2 共混改性

采用共混方法改性酚醛树脂,改性后酚醛树脂的摩擦性能及耐高温性等得到明显提高,无机纳米粒子、纤维、橡胶等与酚醛的共混改性是典型代表^[8-10]。

2.1 填料、纤维改性

酚醛树脂的纳米粒子改性在一定程度上能提高其热稳定性。车剑飞等^[11]为了改善硼酚醛树脂耐热性差的缺点,对酚醛树脂进行纳米TiO₂粒子的填充改性,并制得了新型树脂基摩擦材料。实验证明,硼酚醛树脂经过纳米TiO₂的改性明显提高了其初始分解温度、耐热性、界面粘结性,从而使摩擦材料的冲击性能和磨耗性能也得到有效改善;减少了摩擦材料工作条件下的热分解,摩擦系数更加稳定。

姚冠新等^[12]研制了纳米Al₂O₃改性酚醛树脂。研究结果表明,经过改性后的酚醛树脂与未改性酚醛树脂相比,其耐热性得到提高,纳米Al₂O₃的质量占酚醛树脂质量的6%时其耐热性能最好。使用纳米Al₂O₃改性酚醛树脂制备成的摩擦材料,其摩擦系数更加稳定,为0.45~0.50,磨损率更低。

杜菲等^[13]研制了纳米坡缕石/桐油-酚醛复合摩擦材料。研究表明,纳米坡缕石/桐油-酚醛复合摩擦材料与桐油-酚醛复合树脂摩擦材料相比,其热衰临界温度可提高40~50℃,抗磨损能力可提高10%~13%。周元康等^[14]也进行了相关的研究,研究表明:纳米坡缕石/桐油-酚醛复合摩擦材料与桐油-酚醛复合树脂摩擦材料相比,其热失重降低7%,高温耐磨性能提高9%~15%,综合摩擦性能表现良好,抗热衰能力提高30~50℃,纳米坡缕石粒子分散良好。

刘飞清等^[15]研究了剑麻纤维增韧酚醛树脂的摩擦材料制备。通过分析剑麻纤维的质量分数对其性能的影响,得到

剑麻纤维的最佳质量分数为10%~20%。实验证明,剑麻纤维采用偶联剂处理、碱处理和阻燃剂处理,酚醛复合材料的摩擦磨损性能得到较大改善。

陈霞等^[16]用热压成型工艺制备混杂纤维增强酚醛树脂基摩擦材料,研究了不同长石粉含量对材料摩擦磨损性能和力学性能的影响。结果表明,长石粉的加入对材料的力学性能有明显改善,相比于无长石粉的材料,当长石粉质量分数为6%时,材料的弯曲强度、压缩强度、剪切强度和冲击强度和洛氏硬度分别提高了17.76%、10.62%、15.75%、7.81%和5.24%,但密度降低6.34%。长石粉质量分数为6%时,摩擦材料摩擦磨损性能最佳,100℃时摩擦系数高达0.51,且磨损率最低,为 $1.2 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$;其磨损机制从200℃时的黏着磨损转变为300℃时的典型磨粒磨损。

张建民等^[17]设计预制体结构参数与织造工艺参数,制备2.5D深交联结构的碳纤维机织物;优化填料配方,采用溶液浸渍、真空辅助相结合的成型工艺,制备出新型深交联结构碳纤维机织物增强酚醛树脂基摩擦材料。研究了材料的剪切性能和弯曲性能,并对其微观形貌和界面结合效果进行观察分析。结果表明,深交联碳布密度为0.84 g/cm³,对应的复合材料密度为2.37 g/cm³,该新型深交联结构碳纤维机织物增强酚醛树脂基摩擦材料的弯曲应力达到729 MPa、剪切强度为262 MPa,界面结合良好,具有优异的弯曲强度、剪切强度和结构整体性。

2.2 工程塑料或橡胶改性

酚醛树脂与工程塑料或橡胶共混,可以形成互穿聚合物网络,这一结构使酚醛树脂耐热性得以提高。互穿聚合物网络的形成赋予材料更加优异性能,使两种性能差异很大或具有不同功能的聚合物形成稳定结合体并且还能保留其原有聚合物的特性。

庄光山等^[18]研制了羧基丁基橡胶、硼改性、苯并恶嗪开环聚合树脂、腰果壳油改性四种材料改性酚醛树脂,并分析了其热性能及摩擦性能。实验证明,羧基丁基橡胶改性酚醛树脂摩擦材料的综合性能最优,硼改性酚醛树脂的耐热性能较高,摩擦系数为0.3~0.4,羧基丁基橡胶、苯并恶嗪开环聚合树脂改性酚醛的摩擦系数为0.33~0.43,腰果壳油改性酚醛树脂的摩擦因数为0.35~0.37。

甘贵江等^[19]以未改性酚醛、市售改性酚醛、钼酸铵/丁腈橡胶复合改性酚醛作为基体,芳纶浆粕、玻璃纤维等作为辅助填料,制备了复合摩擦材料,研究了钼酸铵/丁腈橡胶改性酚醛树脂对树脂基摩擦材料摩擦磨损性能的影响。结果表明,复合改性酚醛基摩擦材料的冲击强度为3.51~3.72 kJ/m²,硬度为73~82,高于未改性酚醛基摩擦材料的冲击强度(3.22 kJ/m²)和硬度(52),有效提高了摩擦材料的韧性

和硬度。以复合改性酚醛为基体的摩擦材料,其摩擦系数的稳定性得以提高,其中以含量为 10% 的摩擦材料最稳定,磨损率最小。当树脂添加量相同时,复合改性酚醛树脂基摩擦材料的摩擦系数的稳定性最好,且摩擦系数值保持在 0.37~0.40。

3 多组分改性

酚醛树脂某一个的性能改善通过单一的改性方法,如:酚醛树脂柔韧性的改善需要通过植物油改性来加以提高,酚醛树脂耐热性的改善,可以通过硼的改性加以提高等。若使酚醛树脂的各项性能得到全面改善,可以采用多种组分(包括化学改性剂、塑料、橡胶、纤维、金属粉体、无机物纳米粉体等)、化学和物理共混方法同时对酚醛树脂进行改性。

王兆滨^[20]研究了硼酚醛/SiO₂ 纳米改性酚醛树脂。实验证明,纳米 SiO₂ 粒子的加入和分布可缩短凝胶化时间。用该纳米复合材料制成的摩擦材料具有很好的热稳定性和较高的残碳率,其摩擦性能也得到明显改善,有效避免了摩擦性能的热衰退,摩擦系数更加稳定。

王满力等^[21]研究了酚醛树脂的桐油-硼双改性,热失重分析表明,该树脂起始热分解温度 $\geq 400\sim 450^{\circ}\text{C}$ 时,碳残留率 $\geq 60\%$,耐热性明显优于普通酚醛树脂;红外光谱表明,该双改性树脂的碳骨架上引入桐油分子长碳链,具有一定的油溶性以及柔韧性。用这种双改性树脂制备了编织型制动带,摩擦系数恢复良好,高温摩擦系数在 0.40 以上,低温摩擦系数在 0.50 以上。

黄凯兵等^[22]采用 N,N'-4,4'-二苯甲烷型双马来酰亚胺(BMI)改性丁腈橡胶,并增韧酚醛树脂,制备了摩擦材料。摩擦材料基本配方为:酚醛树脂 10%~20%,丁腈橡胶 5%~10%,金属纤维 30%~40%,摩擦调节剂 15%~20%,填料 20%~30%。在相同摩擦材料配方体系条件下,研究了使用不同质量分数 BMI 改性工艺制得的摩擦材料的摩擦磨损性能、吸水性、冲击强度、吸油性等,当 BMI 质量分数为 8% 时,改性酚醛制品的摩擦磨损性能等较为优良。

刘军恒等^[23]用丁腈橡胶对硼改性酚醛树脂进行了再改性,并以这种多组分改性酚醛树脂为基体制成了高性能摩擦材料。通过不断调整丁腈橡胶质量与硼改性酚醛树脂质量的比例,得出结论为:丁腈橡胶与硼改性酚醛树脂的质量比对摩擦材料的力学性能、摩擦磨损性能和耐热性能的影响较大。为了提高硼改性酚醛树脂的耐热性,利用丁腈橡胶再次改性硼酚醛树脂,硼改性酚醛树脂与丁腈橡胶的比例在 4:1~5:1 时其耐热性等达到最佳。

骆旋等^[24]选用酚醛树脂、MoS₂ 和石墨以及其它添加剂作为固体润滑材料基材,利用冷压烧结法制备了固体润滑棒。研究了酚醛的含量、MoS₂ 与石墨的配比对润滑棒的

物理性能、摩擦学性能的影响。结果表明,随着酚醛含量的增多,试件的邵氏硬度、冲击强度、膨胀率逐渐增大,摩擦润滑膜的表面张力减小,当酚醛与石墨比例为 3:10 时,体现了较好的摩擦学特性;减摩组元中 MoS₂ 的比例过高或过低都不利于润滑膜承载能力的提高,当 MoS₂ 与石墨的比例为 1:1 时,固体润滑棒的减摩、耐磨性能最佳。

李勃等^[25]为使腰果壳油-酚醛树脂基摩擦材料满足重型机械和设备的使用要求,基于干法工艺,采用丁腈橡胶对腰果壳油-酚醛树脂进行共混二次改性,研究不同含量丁腈橡胶对摩擦材料力学性能、耐热性能、摩擦磨损性能的影响。结果表明,丁腈橡胶的加入能够提高摩擦材料的冲击强度,同时降低材料的弹性模量和剪切模量,但随着橡胶含量的增加,摩擦材料的耐热性逐渐下降;丁腈橡胶含量的增加会提升摩擦材料的摩擦系数稳定性,并能够保证较高的低温摩擦系数,当丁腈橡胶质量分数 5% 时,摩擦材料表现出最好的抗磨损性能。

4 结语

采用多种组分改性、化学和物理共混共用的方法对酚醛进行改性,可在提高其摩擦性能的同时,提高其韧性等力学性能和耐高温性等,这将是今后的研究方向,可使制品满足摩擦材料的多种应用需要。

参考文献

- [1] 杨丽君,等. 高分子材料科学与工程,2012,28(12):24-28.
Yang Lijun, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2012, 28(12):24-28.
- [2] 许培俊,等. 宇航材料工艺,2009(6):1-5.
Xu Peijun, et al. Aerospace Materials & Technology, 2009(6):1-5.
- [3] 陈敏,等. 机械工程学报,2008(8):19-21.
Chen Min, et al. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2008(8):19-21.
- [4] 李永亮,等. 河南化工,2012,29(12):40-42.
Li Yongliang, et al. Henan Chemical Industry, 2012, 29(12):40-42.
- [5] 李群,等. 四川化工,1997(4):42-45.
Li Qun, et al. Sichuan Chemical Industry, 1997(4):42-45.
- [6] 赵剑,等. 生物质化学工程,2011,45(3):47-51.
Zhao Jian, et al. Biomass Chemical Engineering, 2011, 45(3):47-51.
- [7] 刘渊,等. 非金属矿,2014(4):22-25.
Liu Yuan, et al. Non-Metallic Mines, 2014(4):22-25.
- [8] 赵小玲,等. 工程塑料应用,2003,31(11):63-66.
Zhao Xiaoling, et al. Engineering Plastics Application, 2003, 31(11):63-66.
- [9] 彭进,等. 金刚石与磨料磨具工程,2003,134(2):45-47.
Peng Jin, et al. Diamond & Abrasives Engineering, 2003, 134(2):45-47.
- [10] 冯竞伟,等. 高分子材料科学与工程,2015,31(11):167-170.

- Feng Jingwei, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2015, 31(11): 167-170.
- [11] 车剑飞,等. 非金属矿, 2001, 24(3): 50-51.
Che Jianfei, et al. Non-Metallic Mines, 2001, 24(3): 50-51.
- [12] 姚冠新,等. 江苏大学学报: 自然科学版, 2012, 33(3): 334-337.
Yao Guanxin, et al. Journal of Jiangsu University: Natural Science Edition, 2012, 33(3): 334-337.
- [13] 杜菲,等. 非金属矿, 2013(6): 75-79.
Du Fei, et al. Non-Metallic Mines, 2013(6): 75-79.
- [14] 周元康. 润滑与密封, 2008, 33(4): 40-42.
Zhou Yuankang. Lubrication Engineering, 2008, 33(4): 40-42.
- [15] 刘飞清,等. 材料科学与工程学报, 2006, 24(5): 694-696.
Liu Feiqing, et al. Journal of Materials Science and Engineering, 2006, 24(5): 694-696.
- [16] 陈霞,等. 工程塑料应用, 2016, 44(2): 13-17.
Che Xia, et al. Engineering Plastics Application, 2016, 44(2): 13-17.
- [17] 张建民,等. 化工新型材料, 2015, 43(11): 52-55.
Zhang Jianmin, et al. New Chemical Materials, 2015, 43(11): 52-55.
- [18] 庄光山,等. 橡胶工业, 2005, 50(7): 407-410.
Zhuang Guangshan, et al. China Rubber Industry, 2005, 50(7): 407-410.
- [19] 甘贵江,等. 工程塑料应用, 2016, 44(7): 98-103.
Gan Guijiang, et al. Engineering Plastics Application, 2016, 44(7): 98-103.
- [20] 王兆滨. 摩擦材料基体酚醛树脂的纳米 SiO_2 / 硼改性的研究 [D]. 贵州: 贵州大学, 2006.
Wang Zhaobin. Study on nano SiO_2 / B modification of friction material matrix phenolic resin [D]. Guizhou: Guizhou University, 2006.
- [21] 王满力,等. 精细化工, 2004(6): 16-19.
Wang Manli, et al. Fine Chemicals, 2004(6): 16-19.
- [22] 黄凯兵,等. 非金属矿, 2007, 30(3): 39-41.
Hang Kaibing, et al. Non-Metallic Mines, 2007, 30(3): 39-41.
- [23] 刘军恒,等. 农业工程学报, 2013, 29(18): 84-87.
Liu Junheng, et al. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2013, 29(18): 84-87.
- [24] 骆旒,等. 华中师范大学学报: 自然科学版, 2016, 50(3): 389-393.
Luo Li, et al. Journal of Central China Normal University: Natural Sciences, 2016, 50(3): 389-393.
- [25] 李勃,等. 润滑与密封, 2016, 41(2): 42-46.
Li Bo, et al. Lubrication Engineering, 2016, 41(2): 42-46.

1~7月中国塑料制品总产量4393.5万t, 同比增长6.0%

据国家统计局最新统计显示, 2016年1~7月份, 中国规模以上工业增加值同比增长6.0%。

一、一年以来中国规模以上工业增加值同比增长速度

从近四个季度增长情况看, 2015年三、四季度工业生产增速均为5.9%, 2016年一、二季度分别增长5.8%和6.1%, 连续四个季度保持在6%左右的区间内小幅波动, 表现出中国工业生产增长的稳定性明显增强。

7月份同比实际增长6.0%, 较6月份回落0.2个百分点。从环比看, 7月份, 规模以上工业增加值增长0.52%, 比上月加快0.02个百分点。

二、产量情况

1~7月, 塑料制品产量为4393.5万t, 同比增长6.0%。7月当月产量为670万t, 同比增长0.4%。

1~7月初级形态的塑料产量为4688万t, 同比增长8.4%。7月当月产量为681万t, 同比增长8.2%。

1~7月乙烯产量为1065.8万t, 同比增长7.6%。7月当月产量为146.1万t, 同比微增0.3%。

1~7月合成橡胶产量为304万t, 同比增长6.4%。7月当月产量为47.3万t, 同比增长20.1%。

1~7月橡胶轮胎外胎产量为53989.3万条, 同比增长

9.3%。7月当月产量为8286.4万t, 同比增长10.6%。

1~7月汽车产量为1507.8万辆, 同比增长8.1%。7月当月产量为197.8万辆, 同比增长25.4%。

1~7月新能源汽车生产32.3万辆, 同比增长94.6%。7月产量5.5万辆, 同比增长61.8%。

1~7月工业机器人产量为38203套, 同比增长27.2%。7月当月产量为5839套, 同比增长40.1%。

1~7月智能手机生产80268万台, 同比增长14.1%。7月产量12290万台, 同比增长13.4%。

三、出口情况

1~7月出口塑料制品587万t, 同比增长6.0%; 出口金额为1346.5亿元, 同比增长4.4%。7月出口91万t, 环比增加1万t; 出口金额为207.2亿元, 环比增长0.6%。

四、进口情况

1~7月进口初级形状的塑料1437万t, 同比下降6.0%; 进口金额为1486.9亿元, 同比下降10.1%。7月当月进口量为204万t, 环比持平; 进口金额为218.0亿元, 环比基本持平。

1~7月进口天然及合成橡胶(包括乳胶)311万t, 同比增长31.8%; 进口金额为289.6亿元, 同比增长12.9%。7月进口43万t, 环比增加2万吨; 进口金额为42.5亿元, 环比增长1.7%。

(中塑在线)