

酚醛树脂基摩擦材料高温摩擦性能的研究进展^{*}

余大刚 林有希 高诚辉

(福州大学机械工程及自动化学院,福州 350002)

摘要 分别从有机、无机、纳米及复合改性方面介绍了酚醛树脂(PF)基摩擦材料高温摩擦性能的研究进展。在这些改性方法中,由于改性剂与PF分子之间能形成化学键、氢键或范德华力,或直接将PF中易高温分解的酚羟基反应而生成耐热性较强的化学键,加上改性剂的补强作用,使得PF基摩擦材料的高温摩擦性能得到显著提高。

关键词 酚醛树脂 摩擦材料 高温 摩擦性能

酚醛树脂(PF)一直是汽车等行业制备摩擦材料的首选,然而在高温情况下PF中的酚羟基很容易被氧化,从而导致摩擦材料的分解或破坏。纯PF的极限耐热温度为250℃,所以普通PF一般只能在250℃以下才能正常使用,当超过300℃时热分解就很严重。随着车辆的高速重载化,摩擦制动发热使得材料的工作温度也越来越高,如在高速行驶条件下制动时,盘式制动器衬片的表面温度可达400℃以上,因此改善PF的高温摩擦性能也是当前摩擦材料领域研究的热点之一。结合PF的自身结构和热分解特点,研究者通过有机、无机、纳米和复合改性以提高PF基摩擦材料的高温摩擦性能,进一步拓宽PF基摩擦材料的应用范围,笔者现就这方面的研究进展作一综述。

1 有机物改性

有机物的加入可能会增加材料内部的物理或化学交联,形成网状结构,从而改善摩擦材料的高温摩擦性能。

桐油的共扼双键可在酸的催化下与PF中酚羟基邻对位上的氢反应,使生成的桐油改性PF具有优良的耐热、耐磨等性能。邵美秀等^[1]用桐油改性PF为基体制作的刹车片的主要性能均符合国家指标,250℃以上的高温磨损率远低于国家标准要求。李超等^[2]用桐油改性PF制成的无石棉制动带的高温摩擦性能较参考样有显著提高,且摩擦系数恢复性能良好,在100~200℃下其摩擦系数为0.45~0.51,在200~300℃下摩擦系数仍可保持在0.40以上。

腰果壳内含有的酚羟基可以与甲醛反应,分子侧基上的柔性脂肪烃基对PF分子有内增塑作用,从而改善PF基摩擦材料的脆性,且改性后的PF在摩擦过程中还能产生一种可改善其热衰退性能、降低磨损的不易脱落的碳化膜^[3]。K. Y. Cheol等^[4]也验证了这一结论,并进一步指出腰果壳油含量较低时对其抗热衰退性有利,含量较高时会使其热衰退性能恶化。

有关报道^[5]还指出Kevlar浆粕可显著提高PF摩擦材料的耐磨性,降低其摩擦系数,且Kevlar浆粕的加入可以大大改善由碳纤维增强的PF基摩擦材料高速下摩擦系数的稳定性。而加入芳族聚酰胺浆粕的PF摩擦材料的摩擦系数稳定性也明显提高,但芳族聚酰胺浆粕的加入会使摩擦材料的耐磨性降低^[6]。

2 无机物改性

硼铝无机化合物是一种拥有优良耐热性能和摩擦性能的材料,硼铝的存在可以使PF在高温下易氧化分解的化学键形成耐高温的化学键或与摩擦材料中的其它成分产生协同作用,进而提高摩擦材料的高温摩擦性能。

硼铝及其酸化物可以与PF中容易在高温下分解的酚羟基反应,或先与苯酚或甲醛反应再聚合,从而形成耐热性较强的B—O或Mo—O键,提高PF摩擦材料的高温性能。邱军等^[7]证明硼改性PF中,硼含量的增加可以提高PF的热稳定性。而经过铝改性PF作基体制备的摩擦材料也具有高温摩擦系数稳定、热恢复性能好等优点,在300℃下摩擦系数仍能保持在0.50~0.51,其热分解温度高达500℃以上^[8-9]。

氮化硼也有类似效果,Yi Gewen等^[10]的研究结果显示,六方氮化硼(h-BN)的填充体积在10%时可以极大地提高PF基摩擦材料的耐磨性能,且摩擦系数一直稳定在0.43~0.47,在高于125℃时耐磨性能较好。这种结果可能与其在摩擦过程中在复合材料表面形成的一层质密的磨屑膜及铸铁摩擦副表面上形成的一层转移膜有关。h-BN的体积分数为12%时摩擦材料在空气中310℃以上才开始热分解,摩擦系数在250℃内仍保持在0.4~0.5,磨损率也均低于 $1.5 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ ^[11]。

晶须因强度高、耐高温、物理化学性能稳定,在塑料、金属、陶瓷等复合材料领域均有应用。如钛酸钾晶须和芳纶浆粕共同使用具有协同效应,可形成稳定转移膜,提高摩擦面的平整度^[12]等,从而提高材料的摩擦性能。吴训锐等^[13]在对比研究碳酸钙晶须、针状硅灰石和钛酸钾晶须改性的PF基摩擦材料时发现,填充钛酸钾晶须的摩擦材料在0~350℃衰退和恢复过程中,摩擦系数仅在0.29~0.35范围内变化,且衰退偏差和衰退率最小,分别为0.04和10%。而碳酸钙晶须和针状硅灰石填充的摩擦材料,在250℃以上时摩擦系数均存在明显的热衰退现象,衰退率分别高达36%和

^{*} 福建省自然科学基金项目(2008J0152),福建省教育厅科技项目(JA07011)

收稿日期:2009-02-18

51%,摩擦系数的衰退偏差分别是0.11和0.34。含钛酸钾晶须的PF基摩擦材料的磨损率在试验范围内变化也很平稳,在高温段无上升趋势,且一直保持在 $1 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 以内,远低于含碳酸钙晶须和含针状硅灰石材料的磨损率。另外石墨和 Sb_2S_3 能提高摩擦材料的摩擦学性能和抗衰退性能,但 MoS_2 会使材料的耐磨性能下降^[14]。

3 纳米材料改性

纳米材料的尺寸小、比表面积大、有很强的活性,可以和PF形成范德华力或化学键,从而提高摩擦材料的耐热性和耐磨性。

蒙脱土是一种天然的由纳米厚度的硅酸盐片层构成的粘土。可将合成PF的单体分散、插层进入层状硅酸盐片层中,然后原位聚合,利用聚合时放出的大量热量,克服硅酸盐片层间的库仑力,使其剥离,从而使硅酸盐片层与聚合物基体以纳米尺度相复合。有研究^[15]表明在插层过程中蒙脱土与PF中的氧可发生化学反应,生成较强的化学键联接,PF中酚羟基中的氢和蒙脱土表面的氧也可形成键能较强的氢键,PF分子与硅酸盐片层还可以形成范德华力,因此用蒙脱土改性PF制备的摩擦材料的耐高温和冲击性能显著提高,可满足高速重载汽车和列车刹车材料的要求。

王满力等^[16]在研究中发现,经纳米坡缕石增强的PF的耐热性有较大的提高,其摩擦材料的抗热衰减性能和抗磨损性也较未增强PF摩擦材料强。用纳米坡缕石增强PF为结合剂的制动带(P/TPF)的热衰退温度为280℃左右,而用无坡缕石的PF为结合剂的制动带(TPF)的热衰退温度为230℃;P/TPF试样在各温度点的摩擦系数均高于TPF,磨损率也比TPF低。

黎明发等^[17]采用物理方法在高压下制备了PF/累托石(REC)纳米复合材料,与纯PF用差热分析方法对比时发现,在最初的15.4%的质量损失时,纯PF的温度是454.4℃,而PF/REC纳米复合材料的温度是497.8℃,比纯PF提高了43.4℃。

李明天等^[18]采用原位聚合结合共混工艺,以纳米级单分散短棒状孔MCM-41粉末作为填充剂,制备出具有极好耐热性的PF/MCM-41纳米复合材料,其热分解温度比纯PF可提高近100℃。

林荣会等^[19-20]则发现与纯PF基摩擦材料相比,纳米铜改性PF基摩擦材料的耐热性有较大提高,其初始分解温度和半分解温度可分别提高31℃和46℃,其摩擦学性能有明显改善,热衰退率和磨损率可分别降低约1/2和2/3。他们还进一步从摩擦系数的稳定性和磨损率两方面比较了纯PF基摩擦材料和纳米铜改性PF基摩擦材料的摩擦性能,发现纳米铜改性PF可显著改善材料的摩擦磨损性能,尤其是摩擦热稳定性和高温耐磨性,得出单从摩擦磨损性能角度考虑改性树脂在摩擦材料中的较佳体积分数为38%。

4 复合改性

单一物质往往只是对摩擦材料某一方面性能的改善,而

两种或两种以上物质的复合改性则可以从多方面改善摩擦材料的性能,有时还因为各改性材料间的协同作用赋予摩擦材料新的或更优异的综合性能。

4.1 纤维复合改性

有机纤维增强往往能提高PF摩擦材料的力学性能及摩擦性能稳定性,是摩擦材料改性研究的一大趋势,然而一般有机纤维的耐热性不高,很容易在高温下炭化反而影响摩擦材料的耐热性能和摩擦性能,因此很多学者在用纤维增强时,会先对增强纤维进行相应处理,以提高纤维增强摩擦材料的耐热性能。

才红等^[21]对经过和未经过碱处理的剑麻纤维增强PF复合材料性能进行对比研究时发现,经过碱处理的剑麻纤维增强PF复合材料的体积磨损量是未经碱处理时的37%,而经过和未经碱处理剑麻纤维增强PF复合材料的初始分解温度和失重率分别为276℃、1.52%和260℃、3.89%。

刘飞清等^[22]研究表明先后经过碱、硅烷偶联剂和阻燃剂处理后的剑麻纤维制成的摩擦材料,其摩擦磨损性能均有大幅度改善,摩擦系数增加,稳定性增强,磨损量下降。经Kevlar 49增强的聚乙烯(PE)改性PF基摩擦材料的耐磨性能较未增强的PE改性PF基摩擦材料也有显著提高,也优于由E-玻璃纤维、高强度碳纤维增强的PE改性PF基摩擦材料^[23]。而经过等离子处理的Kevlar纤维增强PF复合材料的摩擦性能会比未经处理时更优越。

张力等^[24]则发现经过复合矿物纤维(FKF纤维)改性的无机纳米增强PF基摩擦材料的摩擦系数适宜且稳定,受温度变化的波动较小,保持在0.35~0.45,耐磨性能、耐冲击性能及热恢复性能较好。

A. Ganguly等^[25]用PF、环氧树脂、SiC、铁纤维、虫漆、硅粉、硅树脂等制备的刹车片具有优良的高温性能,可在350℃使用,在400℃高温下的热失重率仍不到20%,且在35~55 N载荷下摩擦系数保持在0.37~0.43。

4.2 纳米复合改性

纳米 SiO_2 、 TiO_2 、 CaCO_3 可明显改善碳纤维增强的PF基摩擦材料的摩擦性能,其中纳米 CaCO_3 主要提高摩擦材料的耐磨性,而纳米 SiO_2 则是提高其减摩性能^[26]。Su Fenghua等^[27]指出经纳米 TiO_2 、纳米ZnO增强的PF/玻璃混杂纤维制成的PF基摩擦材料的耐磨性均明显高于未经纳米 TiO_2 、ZnO增强的PF/玻璃混杂纤维制成的PF基摩擦材料。

Song Haojie等^[28]已证实少量的纳米 TiO_2 或经三氟酸化物处理的纳米 TiO_2 均能提高PF基摩擦材料的减摩耐磨性能,但经三氟酸化物处理的纳米 TiO_2 的效果较前者好得多,且在720 N以内的负载下,经三氟酸化物处理的纳米 TiO_2 改性的PF基摩擦材料具有稳定且较低的磨损率,而普通纳米 TiO_2 改性的PF基摩擦材料的磨损率随负载的增加明显增大。

周元康等^[29]通过对硼酸-桐油双改性PF(BTPF)、 SiO_2 纳米复合的桐油改性PF(NTPF)、桐油改性PF(TPF)的研究

发现, BTPF、NTPF 耐热性较强, 而 NTPF 在高温阶段又稍高于 BTPF, 两种材料制成的树脂制动带在 275℃ 的摩擦温度下仍可正常工作。

5 结语

通过无机或有机改性 PF 分子中在高温下易分解的酚羟基形成耐热性能更高的化学键, 或 PF 分子与改性剂分子之间形成键力较强的化学键或氢键, 以及改性剂自身的补强作用等, 可使 PF 基摩擦材料的耐热性能大大提高; 纳米粒子的独特性能也使经过纳米改性的 PF 基摩擦材料获得更优异的性能; 复合改性能根据材料的需要, 结合自身的优缺点, 通过合理设计使各种材料的协同作用充分发挥, 从而赋予 PF 基摩擦材料更加优良的综合性能。通过上述改性可克服普通 PF 的缺陷, 得到在高温下具有优良摩擦性能的 PF 基摩擦材料。

参考文献

[1] 邵美秀, 等. 工程塑料应用, 2005, 35(7): 33-35.
[2] 李超, 等. 贵州工业大学学报, 2006, 35(5): 1-5.
[3] 黄丽, 等. 化学与粘合, 2005, 27(4): 237-239.
[4] Cheol K Y, et al. Wear, 2008, 264: 204-210.
[5] Gopal P, et al. Enhancement of Friction and Wear Performance, 1996, 193(2): 199-206.
[6] Seong J K, et al. Tribology International, 2000, 33(7): 477-484.

[7] 邱军, 等. 同济大学学报: 自然科学版, 2007, 35(3): 381-384.
[8] 欧阳兆辉, 等. 化工进展, 2005, 24(8): 901-904.
[9] 刘晓洪. 工程塑料应用, 2002, 30(9): 4-6.
[10] Yi Gewen, et al. Wear, 2007, 262(1-2): 121-129.
[11] 易戈文, 等. 摩擦学学报, 2006, 26(1): 18-22.
[12] JKmi S, et al. Wear, 2001, 250: 1484-1491.
[13] 吴训锐, 等. 润滑与密封, 2007, 32(11): 122-126.
[14] Hyung C M, et al. Wear, 2006, 260(7-8): 855-860.
[15] 李长彬, 等. 科技信息, 2000, 12: 24-25.
[16] 王满力, 等. 非金属矿, 2008, 31(1): 62-64.
[17] 黎明发, 等. 高压物理学报, 2008, 22(1): 57-60.
[18] 李明天, 等. 材料研究学报, 2006, 20(3): 314-318.
[19] 林荣会, 等. 复合材料学报, 2004, 21(6): 114-118.
[20] 林荣会, 等. 非金属矿, 2007, 30(4): 68-70.
[21] 才红, 等. 工程塑料用, 2004, 32(3): 28-31.
[22] 刘飞清, 等. 材料科学与工程报, 2006, 24(5): 694-699.
[23] Vishwanath B, et al. Wear, 1993, 167(2) 93-99.
[24] 张力, 等. 材料导报, 2007, 21(7): 101-102.
[25] Ganguly A, et al. Mater Sic, 2008, 31(1): 19-22.
[26] Su FengHua, et al. Wear, 2008, 264(7-8): 562-570.
[27] Su Fenghua, et al. Wear, 2008, 265(3-4): 311-318.
[28] Song HaoJie, et al. Tribology International, 2008, 41(5): 396-403.
[29] 周元康, 等. 润滑与密封, 2006, 8: 61-64.

RESEARCH PROGRESS IN FRICTIONAL PROPERTIES AT HIGH-TEMPERATURE OF FRICTION MATERIALS BASED ON PHENOLIC RESIN

Yu Dagang, Lin Youxi, Gao Chenghui

(College of Mechanical Engineering and Automation, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

ABSTRACT The frictional properties at high-temperature of friction materials based on organic-modified, inorganic-modified, nanomaterial-modified and compound-modified phenolic resin were introduced. Aaround these methods, because of the chemical bonds, hydrogen bonds or van der Waals force between modifier and phenolic resin, or the stronger heat-resistance-bond generated by the reaction of the high-temperature decomposition phenolic hydroxyl, or the modification of modifiers, the frictional properties at high-temperature of friction materials based on phenolic resin were improved markedly.

KEYWORDS phenolic resin, friction material, high-temperature, frictional property

欢迎查询有关广告

对于在我刊刊登的所有广告, 如读者需要查询更详细的资料或了解情况, 请填好《读者查询广告资料服务卡》后寄回或来函。本杂志社将为您提供或转请有关单位提供资料, 以满足您的要求。如需购买任何广告单位的材料、设备、仪器及配件等产品, 我社将帮助您联系, 以保证产品质量, 争取优惠价格。欢迎各单位在我刊刊登广告。刊登办法函索即寄。

《工程塑料应用》读者查询广告资料服务卡

No _____

读者姓名_____单位_____邮政编码_____

通讯地址_____电话_____E-mail: _____

欲获得《工程塑料应用》_____年第_____期第_____页_____

广告中有关_____的详细资料。

如空位不够, 请另附纸。填好后请寄回。

山东省济南市 108 信箱杂志社

邮政编码: 250031