

摩擦材料用改性酚醛树脂的研究进展^{*}

张 扬 张 力 孟春玲

(北京工商大学机械自动化学院, 北京 100037)

摘要 综述了摩擦材料用改性酚醛树脂(PF)的研究进展, 其中分别对钼、硼无机物改性PF和聚酰胺、腰果壳油、桐油、亚麻油、橡胶等有机物改性PF进行了讨论, 并对纳米PF树脂和复合改性PF进行了介绍。改性PF的性能得到了显著改善, 用其作基体制备的摩擦材料具有摩擦系数稳定、磨损率低等优点。

关键词 酚醛树脂 改性 摩擦材料

酚醛树脂(PF)具有良好的压缩强度、耐溶剂性、阻燃性能等, 摩擦材料多用其作基体粘结剂。但普通PF因其分子结构上的缺陷, 具有硬度高、质脆、粘结力小、耐热性差、工作温度超过250℃热分解严重等一系列不足, 已不能满足现代摩擦材料的应用需要。改性是提高PF粘结力、耐热性、耐分解及增加韧性的有效途径, 对摩擦材料综合性能的提高有重要作用。高性能改性PF的研究是当前摩擦材料领域的研究热点之一, 笔者对摩擦材料用改性PF的研究进展进行了综述。

1 无机物改性PF

1.1 钼改性PF

将金属钼的氧化物、氯化物及它的酸类化合物同苯酚、甲醛反应, 可制得钼改性PF。过渡金属元素钼以化学键O—Mo—O的形式键合于PF的主链中, O—Mo—O键的键能远大于普通PF的C—C键, 提高了PF的热分解温度, 改善了耐热性能。欧阳兆辉等^[1]的研究表明, 在反应釜中按一定的比例加入苯酚、甲醛、钼改性剂, 在酸性条件下, 加热搅拌2~4 h, 在0.08 MPa下真空脱水, 可得到粘度适中的钼改性PF, 所得的钼改性PF的热分解温度达到534.8℃, 用其作基体制备的摩擦材料具有高温摩擦系数稳定、热恢复性能好等优点。

1.2 硼改性PF

硼改性PF是利用硼酸与苯酚反应, 生成硼酸酚酯混合物, 再与甲醛反应制得的; 也可在氢氧化钠催化剂作用下, 双酚A和甲醛先进行加成与缩合反应, 再添加硼酸、硼砂进一步反应, 制得热固性双酚A硼PF。硼改性是在PF分子结构中引入了以化学键B—O形式存在的硼元素, 其键能远大于C—C键, 提高了PF的耐热性。同时B—O键的引入增大了支化度, 高温烧蚀时本体粘度大, 降解时碳化率高, 生成坚硬高熔点的碳化硼, 碳化硼呈蜂窝状有利于热的扩散, 所以不仅提高了PF的瞬时耐高温性能, 还具有很好的热稳定性。何筑华^[2]研究发现, 硼改性PF的耐热性明显优于普通PF。普通PF的初始分解温度在200℃左右, 大量分解温度在280℃左右, 而硼改性PF的初始分解温度在330℃左右, 大量分解温度则在540℃左右。用硼改性PF作基体制备的摩擦材料, 具有稳定的摩擦系数和较低的磨损率。

2 有机物改性PF

2.1 聚酰胺(PA)改性PF

PA有较高的韧性和力学强度, 可与PF发生共固化或形成部分互穿网络结构, 能提高PF的力学强度^[3-4]。T. P. Yang等^[5-6]认为酚羟基与酰胺基团间的氢键能促进PF和PA的相互混溶, 通过适当地改变PA结构, 可以控制两者混溶程度。在一定温度和一定时间内, 以一定量的甲醛处理PA, 可获得溶解性能好、粘附性能高的羟甲基PA。羟甲基PA改性是通过羟甲基PA上的羟甲基与PF中酚环上的羟甲基形成化学键, 以提高PF的冲击韧性和粘结性, 并改善了PF的流动性。PA改性PF用于摩擦材料中已获得了良好的效果。有研究表明^[7], 普通PF的冲击强度和拉伸强度分别为3.5~4.5 kJ/m²和7~11 MPa, PA改性后可分别提高到5~12 kJ/m²和15~20 MPa。

2.2 腰果壳油改性PF

腰果壳油是从热带植物腰果的壳或核中提取的一种混合物, 由约占90%的糠醇和约占10%的强心醇组成。腰果壳油既有酚类化合物的特征, 又有脂肪族化合物的柔性, 用其改性PF, PF的耐热性和韧性均有明显改善。腰果壳油改性PF用于摩擦材料, 其制品摩擦性能优良, 摩擦过程中表面形成的碳化膜柔软且有韧性不易脱落, 使摩擦材料表面的组成和发热状态均匀, 保证了稳定的摩擦性能, 在欧美和日本等国家和地区现已普遍应用, 国内也有批量生产。但因我国腰果壳油资源非常有限, 在一定程度上限制了这种改性PF的应用。曾念三^[8]的研究结果表明, 腰果壳油改性PF的耐热性得到明显的提高, 热分解温度超过400℃, 用于摩擦材料中, 能有效抑制高温热衰退的发生, 对制品的冲击强度和制动噪音也有明显的改善。

2.3 有机硅改性PF

可采用有机硅单体, 如CH₃Si(OR)₃、(CH₃)₂Si(OR)₂、(C₂H₅)₂Si(OR)₂和(C₂H₅)₃Si(OR)等与PF的酚羟基或羟甲基进行接枝或交联反应来改善PF的性能。采用不同的有机硅单体或混合单体改性, 可得到不同性能的改性PF, 具

^{*} 北京市教委科技发展计划项目(KM200510011005)

收稿日期: 2007-01-18

有广泛的选择性。有机硅改性 PF 具有类似无机硅酸盐的 Si—O 键,其键能比 C—C 键大得多,因此能耐较高的温度。周重光等^[9]研究发现,有机硅改性 PF 在氮气中 820℃ 的烧蚀成碳率可超过 70%,其热稳定性明显提高。陆怡平等^[10]用有机硅改性和超细 Al_2O_3 增韧,改性后的 PF 可用于高品质的无石棉摩擦材料中,能提高摩擦材料的耐热性和摩擦系数的稳定性。

2.4 桐油改性 PF

桐油是我国的特产,产区以西南各省为主。桐油的主要成分是桐(油)酸的甘油酯,并含有少量的油酸和亚油酸的甘油酯。在酸催化下,苯酚、甲醛和桐油进行加成缩合聚合反应可制得桐油改性 PF。邵美秀等^[11-12]认为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的邻、对位氢之间的反应,他们制得的桐油改性 PF 的耐热性、韧性和粘结性都得到明显的提高,改性 PF 的力学性能也很好。李群等^[13]的研究表明,用桐油改性 PF 作基体制备的摩擦材料的主要性能指标均超过国家规定的标准,热稳定性在 350℃ 以前基本不变,同时增加了韧性,改善了 PF 的硬脆性等缺点。

2.5 苯并恶 开环聚合 PF

苯并恶 化合物为低分子质量、低粘度的环状单体,是一种新型开环聚合 PF 单体。苯并恶 化合物能通过开环聚合反应生成类似于 PF 的结构,固化时无低分子挥发分放出,孔隙率和收缩率低,能减少内应力和微裂纹。生成的 PF 结构中酚羟基含量少,可提高 PF 的耐热性和韧性。在 AlCl_3 等离子型催化剂作用下,以苯并恶 中间体制备的摩擦材料具有良好的工艺性、稳定的高温摩擦系数和较高的韧性。有研究表明^[7],将苯并恶 开环聚合 PF 用于摩擦材料,可改善材料的高温摩擦性能和热恢复性能。

2.6 亚麻油改性 PF

亚麻油来源丰富,性能稳定,价格低廉。亚麻油是十八碳三烯酸甘油酯,分子中有三个非共轭双键。在酸催化下,亚麻油的非共轭三烯可对苯酚核发生烷基化,得到亚麻油改性 PF。亚麻油改性可提高 PF 的韧性和耐热性。袁新华等^[14]的研究结果表明,亚麻油改性 PF 在 320 ~ 600℃ 间失重 53.11%,普通 PF 失重 73.51%;普通 PF 热分解峰为 400 ~ 425℃ 和 540 ~ 600℃,而亚麻油改性 PF 热分解峰为 440 ~ 470℃ 和 600 ~ 660℃。用亚麻油改性 PF 作基体的摩擦材料的摩擦磨损性能和力学性能测试表明,改性 PF 的粘结性和韧性均得到提高,摩擦材料摩擦系数大且稳定,磨损率低,冲击强度大,硬度适中,亚麻油改性 PF 可用作高性能摩擦材料的基体。

2.7 橡胶改性 PF

橡胶改性属共混改性,但也存在一定程度的接枝或嵌段共聚反应。橡胶改性 PF 提高了 PF 的冲击韧性和耐热性。适用改性的橡胶主要有丁腈橡胶、丁苯橡胶、丁二烯橡胶、氯丁橡胶等,其中以丁腈橡胶、丁苯橡胶最为常见。丁腈橡胶具有较好的耐高温性,能提高 PF 的耐热性能。同时,丁腈橡

胶与 PF 有优良的相容性,能充分分散于 PF 之中,形成均匀分散的两相体系,提高 PF 的冲击韧性。李新明等^[15]通过丁腈橡胶与 PF 共聚反应,发现当丁腈橡胶质量分数仅为 2% 时,就可以使 PF 的冲击强度提高 100%,当进一步增加丁腈橡胶用量时,冲击强度进一步增加。银贵晨^[16]采用丁腈橡胶改性 PF,亦大大提高了 PF 的冲击强度。

除了上述种类之外,还有三聚氰胺改性、双马来酞亚胺改性等其它改性 PF 也适用于摩擦材料中。

3 纳米材料改性 PF

纳米材料改性 PF 是近年来开发出的具有广泛应用前景的改性 PF 新品种,对 PF 的强度、硬度、韧性、耐温、耐磨和耐腐蚀等性能均有不同程度的改善。纳米材料改性方法主要有两种:①纳米粒子共混分散。将纳米级的 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 或 ZnO 等粉体直接加入 PF 中,类似共混改性。②纳米材料插层复合法。在 PF 合成过程中加入层状硅酸盐粘土(其片层和层间为纳米尺寸),即将 PF 单体分散插进层状硅酸盐片层中,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,剥离成纳米级的结构单元,并使其均匀分散在 PF 基体中,从而实现 PF 与粘土在纳米尺度上的复合。蒙脱土是一种纳米厚度的硅酸盐片层构成的粘土,通过插层复合法制备的蒙脱土改性 PF 用于摩擦材料中,可显著提高制品的耐高温和冲击性能,满足高速重载汽车和列车刹车材料的要求^[17]。林荣会等^[18]成功制备了纳米铜改性 PF,试验结果表明,纳米铜改性 PF 的耐热性有较大的提高,与普通 PF 相比,其初始分解温度和半分解温度可分别提高 31℃ 和 46℃。用纳米铜改性 PF 作基体制备的摩擦材料的韧性和摩擦性能有明显改善,与普通 PF 作基体制备的摩擦材料相比,冲击强度提高了 44%,热衰退率和磨损率分别降低约 50% 和 67%。

4 复合改性 PF

单一改性方法通常只对 PF 某一方面的性能改善有显著作用,如桐油改性可有效改善 PF 的柔韧性,硼酸改性可显著提高 PF 的耐热性。采用两种或两种以上物质对 PF 进行复合改性可全面改善 PF 的各项性能。曾泽斌^[19]研究发现三聚氰胺-腰果壳油复合改性可同时提高 PF 的韧性和耐热性。李屹等^[20]研究表明,硼酸-桐油复合改性 PF 的各项性能指标合理,热分解温度明显提高,同时改善了 PF 的耐热性、耐水性、韧性和粘结性。车剑飞等^[21]针对硼改性 PF 的缺点进行了纳米粒子填充改性,结果表明纳米粒子填充改性能显著提高硼 PF 的耐热性,起始分解温度提高约 150℃,随着纳米粒子填充量的增加,PF 耐热性逐步上升,尤其是初始分解温度提高较多。当纳米粒子质量分数为 5% 时,用纳米 TiO_2 、纳米 SiO_2 、纳米 Al_2O_3 改性的硼改性 PF 的冲击强度分别是普通 PF 冲击强度的 231%、202%、182%。张垣等^[22]研究发现腰果壳油-双马来酞亚胺复合改性 PF 具有优异性能。用其制备的摩擦材料的热分解温度超过了 400℃,有效抑制了热衰退现象的发生,改善了材料的摩擦性能。

5 结语

普通 PF 的分子结构中存在缺陷,具有耐热性差、韧性差等一系列不足,已不能满足现代摩擦材料的应用需要。改性是对 PF 分子结构缺陷进行弥补,以改善其不足之处,对摩擦材料综合性能的提高也有重要作用。目前已研制出多种适用于摩擦材料的改性 PF,取得了较好的应用效果。其中纳米材料改性对 PF 的多种性能均有不同程度的改善,复合改性对 PF 性能的全面提高有显著作用,在摩擦材料中具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] 欧阳兆辉,等.化工进展,2005,24(8):901-904.
- [2] 何筑华.贵州化工,1999(3):11-12.
- [3] Coleman M M, et al. Macromolecules, 1987, 20: 226-232.
- [4] Hyung Kim, et al. Macromolecules, 1989, 22: 3374-3380.
- [5] Yang T P, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1990, 41: 1327-1332.

- [6] Yang T P, et al. Macromolecules, 1989, 22: 1813-1818.
- [7] 伊廷会.热固性树脂,2001,16(4):29-33.
- [8] 曾念三.玻璃钢/复合材料,1994(3):28-32.
- [9] 周重光,等.高分子材料科学与工程,2000,16(1):164-165.
- [10] 陆怡平,等.非金属矿,1998(3):54-56.
- [11] 邵秀美,等.工程塑料应用,2005,33(7):33-35.
- [12] 邵秀美,等.塑料加工,2005,40(3):34-37.
- [13] 李群,等.四川联合大学学报,1998,2(3):42-47.
- [14] 袁新华,等.高分子材料科学与工程,2006,22(6):181-183.
- [15] 李新明,等.热固性树脂,2002,17(3):11-14.
- [16] 银贵晨.中国塑料,2001,15(6):50-52.
- [17] 李长彬,等.科技信息,2000,12:24-25.
- [18] 林荣会,等.复合材料学报,2004,21(6):114-118.
- [19] 曾泽斌.非金属矿,1999,22(6):47-48.
- [20] 李屹,等.非金属矿,2005,28(4):57-58.
- [21] 车剑飞,等.塑料工业,2001,29(6):15-16.
- [22] 张垣,等.玻璃钢/复合材料,1999(5):24-26.

DEVELOPMENT OF MODIFIED PHENOLIC RESIN USED FOR FRICTION MATERIAL

Zhang Yang, Zhang Li, Meng Chunling

(College of Mechanical Engineering and Automation, Beijing Technology and Business University, Beijing 100037, China)

ABSTRACT Development of modified phenolic resin used for friction material was reviewed. Modification methods using inorganic substance, such as molybdenum and boron, and methods using organic substance, such as polyamide, cashew shell oil, tung oil, linseed oil, rubber and so on, were respectively discussed. Nanomaterial-modified and compound-modified phenolic resins were also introduced. The properties of modified phenolic resin had been improved markedly, and friction material produced with modified phenolic resin as matrix was provided with stable friction coefficient and correspondingly low specific wearability.

KEYWORDS phenolic resin, modification, friction material

优惠销售 2000 ~2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国工程塑料工业协会加工应用专委会为了配合 2000 ~2006 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会共编辑、出版了 7 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,尤其突出了我国工程塑料行业“十一五”发展规划、加入 WTO 的对策等行业规划、政策。现尚有部分《论文集》以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 《论文集》,优惠价 200 元/套,单册价格如下:

《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 346 页,含中国工程塑料工业“十一五”发展规划,50 元/册;

《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 338 页,45 元/册;

《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 337 页,40 元/册;

《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 105 篇,正文 373 页,35 元/册;

《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 351 页,30 元/册;

《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》,论文 80 篇,正文 270 页,25 元/册;

《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 339 页,20 元/册。

2. 论文集光盘,优惠价为 150 元/盘。

本光盘除收录上述 7 本《论文集》的全部内容外,还包括约 1400 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者,请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮局汇款:

收款单位:山东济南市 108 信箱杂志社

邮编:250031

电话:(0531) 85878057 85878223 85878278

传真:(0531) 85947355 85878224

银行汇款:

户名:中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

帐号:1602001229014425546

网上订购:

<http://www.epa1973.com>