

摩擦材料用改性酚醛树脂的研究进展*

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 酚醛树脂是摩擦材料中最重要的基体材料,但是纯酚醛树脂存在脆性大、耐热性不足等缺陷,因此要对酚醛树脂进行改性以提高其耐热性和韧性。主要介绍了近年来常用的几种化学改性酚醛树脂和物理改性酚醛树脂及其对摩擦材料性能的影响。

关键词 摩擦材料 酚醛树脂 改性 摩擦性能

Research and Development Progress in Modified Phenolic Resin Used for Friction Materials

CHEN Haiyan WANG Chengguo WANG Haiqing ZHUANG Guangshan

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

Abstract Phenolic resin is the most important matrix material used in friction materials, but it has some limitations such as a high brittleness and a low heat-resistance, and should therefore be modified to improve its heat-resistance and toughness. In this paper, chemically modified phenolic resins and physically modified ones are introduced, and their effect on friction performance is also discussed.

Key words friction material, phenolic resin, modification, friction performance

0 引言

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 4 大类组元混合后经热压而成。树脂基体是摩擦材料中的一个重要组元,但同时也是摩擦材料中化学性能、热稳定性最差的组元,它的性能直接影响摩擦材料的热衰退性能、恢复性能、摩擦性能和机械性能^[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。因此树脂必须有合适的模量以保证在摩擦时有较大的接触面积,从而使摩擦副对偶在工作时稳定而不易产生振动;树脂必须有一定的耐热性以保证摩擦层有足够的强度;树脂分解后的残留物必须有一定的摩擦性能,以保证稳定的摩擦系数;树脂固化后必须有较低的硬度,以防止制动噪音。

由于酚醛树脂具有良好的耐热性能和机械性能以及原料易得,价格便宜,工艺及生产设备简单等优点,因而一直是生产摩擦材料的最基本的树脂成分,应用于摩擦材料业有 70 余年的历史^[2]。但是,纯酚醛树脂使摩擦材料硬度过高,脆性大,耐热极限温度约为 250℃。当超过 300℃ 时,热分解现象相当严重,导致摩擦性能显著下降。因此,对酚醛树脂进行改性,提高其耐热性和韧性一直是人们研究的重要课题。本文按化学改性和物理改性两种途径,介绍几种常用改性酚醛树脂及其对摩擦材料性能的影响。

1 酚醛树脂的化学改性

1.1 改性途径

造成酚醛树脂性能不足的主要原因是:①树脂中的苯酚含

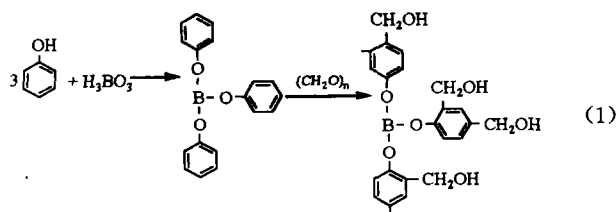
有次甲基,这个基团是刚性结构,导致树脂硬而脆、冲击强度降低。②在酚醛的分子结构上缺乏粘结力极强的基团,使树脂的粘结性差。③树脂分子中酚羟基是一个强极性基团,极易吸水,导致制品性脆、强度降低,同时由于酚羟基是弱键连接,在受热或紫外光作用下,易生成醌或其它结构,其耐热性差^[3]。

酚醛树脂的化学改性主要是指除苯酚、甲醛外,还加入能参与缩聚反应的组分,或者加入能与酚醛树脂大分子进行化学反应的组分。从缩聚机理及酚醛树脂的反应机理来看,改性途径有两个:①封锁酚羟基。树脂分子中留下的酚羟基容易吸水,且耐热性也不好,因而封锁酚羟基可改善酚醛树脂的耐热性能。②引进其它组分。通过其它组分隔包围酚羟基,从而达到改变固化速度、降低吸水性、提高性能的目的^[4]。一般来说,若改性组分有较柔软的长链结构,往往具有增韧改性效果;若能形成稳定的环状结构或引入高键能结构,以及减小易氧化的酚羟基、亚甲基的比例,则往往起到提高耐热性的效果;而某些极性基团的引入,可改善粘结性。

1.2 常用化学改性酚醛树脂

(1) 硼改性酚醛树脂(FB 树脂)

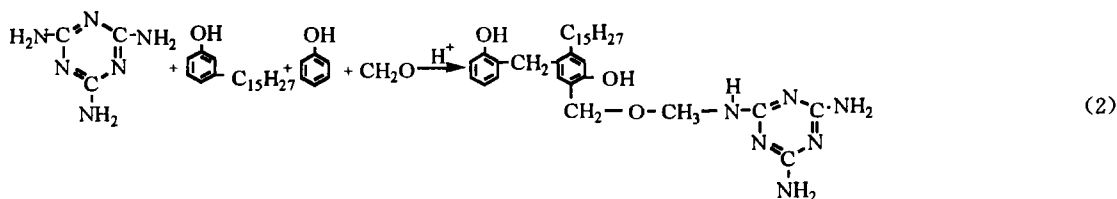
硼改性酚醛树脂是利用硼酸与苯酚反应形成硼酸酯,再与多聚甲醛或三聚甲醛反应生成含硼酚醛树脂,其反应如式(1)。



* 山东省重点基金资助项目(Z99F03) 陈海燕:山东大学材料学院博士生 电话:(0531)8395630 E-mail:Chen-haiyan@163.com
王成国:联系人,教授,山东大学碳纤维中心

硼的引入是以结合键的形式存在于酚醛树脂中,是提高其耐热性能的有效方法之一。这是基于:①B-O 键能较高。引入硼后,树脂的耐热性、瞬时高温性将大为提高。②树脂中的-O-B-O-结构,支链度比一般酚醛高,用作摩擦材料的基体,机械强度亦有所改善。③由于强极性羟基被取代,所以邻、对位的反应活性下降,并导致固化速度变慢,可适应低压成型要求^[5]。

何筑华将硼改性酚醛树脂应用于摩擦材料,使其摩擦系数稳定,磨损率低^[6]。进而更开发了双酚 A 型和双酚 F 型硼酚醛



由于 YSM 树脂主链结构中引入了具有二活性官能团的腰果壳油,致使树脂在 A 阶时的分子量显著大于纯酚醛树脂,使其具有良好的力学性能。三聚氰胺被引进主链增大了分子链的刚度,氰胺环的高热稳定性使整个大分子链的耐热性相应提高。

曾泽斌研究了以 YSM 树脂为基体的摩擦材料,其摩擦、耐热和机械性能均有显著提高^[8]。顾澄中开发的悬浮法 PYSM 酚醛树脂,兼具有 YSM 树脂优异的耐高温性和悬浮法合成树脂

树脂,由于其分子中对位已取代,硼原子配位数饱和,形成硼氧碳六元螯合物,水解作用稳定,显著改善了苯酚硼耐水性差的缺点。此外,马榴强等还合成了硼、烷基酚双改性酚醛树脂,试验结果表明此树脂的耐热性也优于普通的酚醛树脂^[7]。

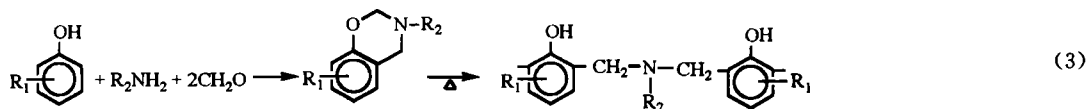
(2) 腰果壳油三聚氰胺改性酚醛树脂 (YSM 树脂)

腰果壳油的主要成分是槽如酚,其结构为带 15 个碳的单烯或双烯炔长链侧基的苯酚。腰果壳油、三聚氰胺与苯酚、甲醛在酸催化条件下的缩聚反应如式 2。

良好的工艺性,具有广阔的应用前景^[9]。

(3) 开环聚合酚醛树脂 (BEN 树脂)

开环聚合酚醛树脂是以酚类化合物、胺类化合物和甲醛为原料合成的一类杂环中间体——苯并噁嗪,在加热和/或催化剂的作用下,该中间体发生开环聚合,生成类似酚醛树脂的网状结构,其反应如式 3。



可见,开环聚合酚醛树脂聚合时,与普通酚醛树脂固化时的缩聚反应不同,它在固化过程中无小分子放出、成型工艺好,同时又具有稳定的苯环,有较高的热稳定性。

裴顶峰以开环聚合酚醛树脂作粘合剂制做的摩擦材料可在 160~170℃ 压制成型,制品具有优良的摩擦性能,100~300℃ 摩擦系数稳定^[10]。

(4) 其它改性酚醛树脂

还有一些化合物可以通过化学反应对酚醛树脂进行改性。据报道,采用不饱和脂肪酸对酚醛树脂进行改性,可有效地提高树脂的抗冲击强度,适用于摩擦材料的生产;采用金属有机化合物封闭酚羟基,可有效地提高树脂的起始热分解温度,从而提高耐热性。此外,还有亚麻油、桐油改性酚醛树脂,苯胺改性酚醛树脂等^[11]。

1.3 几种化学改性酚醛树脂的性能比较

几种用于摩擦材料的树脂的主要技术指标见表 1^[12]。我们分别以 FB 树脂、YSM 树脂和 BEN 树脂为基体,按相同配方制得摩擦材料,其摩擦性能如图 1 所示。从图 1 可以看出,所制得的摩擦材料都具有较稳定的摩擦系数和较低的磨损率。美国本迪斯研究所的 Rhee 认为经过改性的酚醛树脂能在界面形成柔软而又有韧性的碳化膜,由此使表面组成和发热均一,因此可以获得良好的摩擦性能并相应地提高摩擦材料的工作温度^[13]。

2 酚醛树脂的物理改性

酚醛树脂的物理改性是指用某些聚合物与酚醛树脂共混。改性效果受两组分化学结构、分子量及其分布、聚合物之间相容性、共混物形态结构、共混比例以及操作工艺等多方面因素的影响。若掺入酚醛树脂的聚合物具有卓越的韧性、良好的耐热性,

并且能与酚醛树脂有适中的热力学相容性,使共混物呈亚微观的均匀分散形态,则该种共混改性的酚醛树脂才能用于摩擦材料,获得理想的摩擦性能。

表 1 几种树脂的主要技术指标

树 脂	软化点 ℃	固化时间 sec	游离酚 %	初始分解 温度/℃
通用型酚醛 2123		90~120		400
硼酚醛		100~130		481
腰果壳油改性酚醛	≥95		≤5	483
三聚氰胺改性酚醛	≥98		≤5	438
开环聚合酚醛		90~120		448
桐油改性酚醛		7~15min	≤12	383
苯胺改性酚醛	≥95	100~110	≤5	410

2.1 橡胶与酚醛树脂共混

以适量柔软的橡胶与刚性硬质的树脂进行共混改性,构成所谓“高分子合金”,是解决摩擦材料基体兼有高耐热性、优异耐磨性和较低弹性模量的有效手段^[14]。适合与树脂共混的橡胶主要有丁腈橡胶、丁苯橡胶、丁二烯橡胶和氯丁橡胶等,尤其以丁腈、丁苯橡胶最为常见。

丁腈橡胶的溶解度参数(9.3~9.9)与酚醛树脂的溶解度参数(10.5)相近,两者共混,有较好的相容性,可起到增韧效果,同时还能显著提高耐热性。丁腈橡胶有块状固体、液体和粉末 3 种形态,均可用作酚醛树脂改性剂。块状固体丁腈橡胶增韧酚醛树脂用密炼法进行共混,可克服开炼法工艺的缺点和不足。在密炼机中,物料受强烈的捏合、挤压和剪切作用,摩擦产生的大量热

量使丁腈橡胶和酚醛树脂很快软化、熔融,达到均匀分散和塑化。液体丁腈橡胶可在酚醛树脂缩聚反应过程中加入,大大简化了共混的工艺。通过电镜观察,得知该共混体系形态结构为海岛结构,即酚醛树脂构成连续相,而丁腈橡胶形成分散相,这种形态结构保证材料的抗冲强度有显著提高,硬度下降,且可使摩擦材料的整体耐热性大幅度提高^[15]。

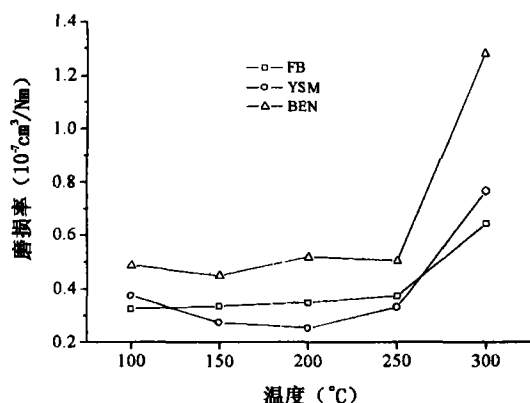
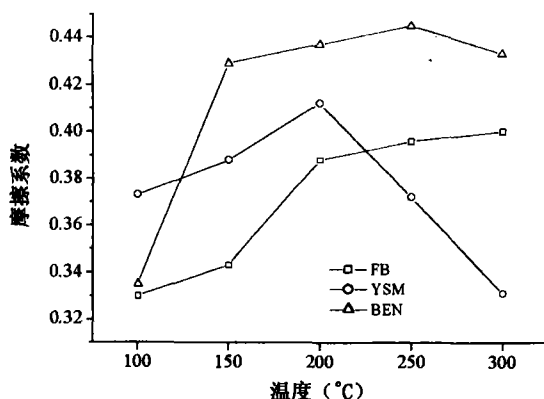


图1 不同树脂基体摩擦材料的摩擦性能

丁苯橡胶的溶解度参数为 8.48,与酚醛树脂的溶解度参数相差很大,两者相容性不良。当用一定量的丙烯酸参与共聚,所得的羧基丁苯胶乳,其极性明显增加,与酚醛树脂共混时的相容性提高。为使胶乳中的橡胶微粒高度分散在树脂中,达到橡胶与树脂充分共混,必须在酚醛树脂缩聚反应期间,在严格控制反应条件下,加入合成胶乳,以使之不破乳^[16]。用此种改性酚醛树脂作为摩擦材料粘合剂,可降低其摩擦制品的硬度,改善与对偶的贴合性,增大有效接触面积,降低了由于振动产生的制动噪音,摩擦性能也很稳定。

近代研究表明,橡胶增韧作用和银纹化有关。正是橡胶的引入,引发并控制了银纹的增长,从而达到均衡载荷的作用。因为橡胶粒子起着应力集中体的作用,促使银纹产生,吸收大量冲击能量。银纹的产生,要求橡胶玻璃化的温度尽可能低,同时,为阻止银纹增长并发展成裂纹,还要求橡胶分散相粒子有一定的大小。合适的橡胶粒子应在 2~10 μm 之间^[17]。此外,本文作者的研究表明当树脂与橡胶保持 2:1 的共混比例时,可获得良好的摩擦性能和力学性能^[18]。

2.2 热塑性树脂与酚醛树脂共混

采用溶解度参数 7~15 的热塑性树脂与酚醛树脂共混,也是一种简单易行的增韧途径。采用的热塑性树脂主要有聚乙烯

醇、聚酰胺、聚四氟乙烯、聚苯醚等。这些热塑性树脂的分子刚性强或键能高,可以抵御分子链的热运动或热分解,耐热性较好。聚酰胺单独作为摩擦材料的基体树脂时,可使摩擦材料有较高的热稳定性、耐磨性和更高的强度,但其成本显然太高,不具有价格竞争力。因此目前仍将这类热塑性树脂与酚醛树脂共混使用,以提高基体的耐热性,同时也起到摩擦性能调节剂的作用^[19,20]。

3 结束语

综上所述,摩擦材料用酚醛树脂主要通过化学改性和物理改性两种途径来改善其耐热性和韧性。提高耐热性主要是提高树脂结构中芳杂环含量或引入其它聚合物的结构单元;提高韧性主要是外加柔韧性聚合物或在树脂结构中引入柔性结构单元。显然,提高耐热性和提高韧性所采取的方法是相互矛盾的,在提高耐热的同时,韧性会受到影响,反之亦然。因此,在摩擦材料中选用高耐热性的改性酚醛树脂,同时与橡胶共混以提高韧性将是今后的发展方向。

参考文献

- 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
- 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
- 曾则斌,曹献坤. 刹车片用 YSM 树脂的研制. 机械设计与制造,1999,(4):55
- 殷荣忠,山永年,毛乾聪. 酚醛树脂及其应用. 北京:化学工业出版社,1990
- 顾澄中,胡福增,胡频,等. 含硼摩阻材料的开发. 非金属矿,1996,(4):54
- 何筑华. 硼改性酚醛树脂在摩擦材料上的应用. 贵州化工,1999,(3):11
- 马榴强,张洋. 硼、烷基酚双改性酚醛树脂的合成及耐热性分析. 北京联合大学学报,1997,11(2):38
- 曾泽斌,何晓梅,胡波年. 摩擦材料中改性树脂的性能研究. 重型汽车,1999,(5):21
- 顾澄中,倪礼中,李庆荣. 悬浮法 PYSM 酚醛树脂的开发. 非金属矿,1997,(3):64
- 裴顶峰. 开环聚合酚醛树脂制动材料的研制. 中国铁道科学,1998,19(2):89
- 伊廷会. 高性能酚醛树脂改性研究进展. 化工进展,2001,(9):13
- 黄毅,顾宜. 我国摩擦材料用树脂的应用及研究现状初探. 非金属矿,1997,(3):66
- Rhee S K, Jacko M G, Tsang P H S. The role of friction film in friction, wear and noise of automotive brake. Wear, 1991,(146):89
- 沈仲英. 粉末丁腈橡胶在摩擦材料中的应用. 非金属矿,1995,(5):51
- 瞿雄伟,王晓平. 汽车制动用无石棉摩擦材料. 中国塑料,1997,11(2):16
- 沈仲英. 羧基丁苯胶乳改性热塑性线型酚醛树脂的研制与应用. 非金属矿,1995,(3):52
- 顾澄中,胡福增,吴叙勤. 摩阻材料中基体树脂的共混改性研究. 非金属矿,1995,(2):58
- 陈海燕,王成国,王海庆,等. 树脂-橡胶共混体系对摩擦材料性能的影响. 非金属矿,2002,25(3):57
- 薛欣奎. 使用聚酰胺提高石棉摩擦材料性能的研究. 非金属矿,1992,(1):45
- 孙建生,张彤,李吉宏,等. 改性酚醛树脂摩擦材料研究进展. 工程塑料应用,2000,28(11):45

(责任编辑 肖 寒)