第8卷 第3期 复合材料学报 Vol.8 No.3
1991年 7月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA July 1991

摩阻复合材料基体改性工艺及性能述评

汤希庆 张元民

(中国非金属矿工业总公司，北京100831) (华东化工学院)

摘要：工业部门对摩阻复合材料有一定的使用性能要求，而传统使用的粘合剂——纯酚醛树脂存在某些缺陷。一般都要对酚醛树脂进行改性，以达到改善材料性能的目的。本文介绍了国内摩阻复合材料生产工艺中各种树脂改性方法及树脂－橡胶共混改性工艺，并对其改性效果及优缺点进行了论述和比较。

关键词：摩阻材料，酚醛树脂

摩阻材料是一种以摩擦为主要功能（制动、传动、控速）的多元体系复合材料，通常由三部分材料组成：①粘合剂（酚醛树脂或其改性物、合成橡胶），构成材料的基体；②增强纤维（石棉、玻纤、钢纤维等）；③摩擦性能调节剂（无机及有机填料）。工作时主要承受反复变化的应力场及热力场作用。对摩阻复合材料中聚合物基体有多方面的要求，包括：①按照摩擦的“粘着理论”，要求基体有比较小的模量及合适的剪切强度，从而有良好的应力传递性能；②应用中有良好的摩擦系数，并在各种工作情况下稳定；③磨损小；④本身具有良好的机械强度及作为次摩擦层时的耐热性；⑤合适的热传导能力；⑥耐大气性；⑦对金属无腐蚀，对对偶材料无损伤；⑧使用时无噪音；⑨对油、水污染的稳定性[1]。

我国长期以来多用未改性的酚醛树脂作基体，制品存在模量过高、强度低等一系列缺点，从七十年代起进行了许多树脂改性工作。

1. 橡胶-酚醛树脂共混改性体系

按照近年来发展的有关共混的众所公认的橡胶粒子的裂纹效应及剪切带效应学说，以橡胶为分散相，树脂基体为连续相的增韧体系是目前常用的摩阻材料体系，它基本属于物理共混的范畴。由于橡胶的高弹性特点，橡胶-酚醛树脂共混体系和纯酚醛树脂相比，所制成的摩擦制品在提高抗冲强度、提高韧性、降低脆硬性等方面具有明显的效果[2]。

影响橡胶增韧效果的因素有下列几方面[3,4]：

①橡胶含量的影响：根据Bragaw的银纹动力学支化理论，抗冲强度近似与橡胶颗粒数N的2^N次方成正比。故橡胶含量增加摩擦片抗冲强度也提高。用丁苯胶改性的K-6树脂（即

本文1989年4月收到，1991年4月收到修改稿。

水乳液热固性酚醛树脂）摩擦片的实验数据如下：

丁苯胶含量，%	0	3	5	8	10	12
制品抗冲强度，dJ/cm²	38.0	39.5	42.3	54.2	68.0	82.1

②橡胶玻璃化温度（Tg）的影响：橡胶的Tg越低，增韧效果越好。按Bragaw估计，作用力频率增加10倍时，Tg约提高6～7°C，在冲击力频率情况下，橡胶相的Tg要比低频下测得值高60°C左右，故橡胶的Tg宜比室温低40～60°C左右，增韧作用比较显著。丁腈26的Tg约为－41°C，丁苯75/25的Tg为－60°C左右，故皆可作为摩擦片改性用。

③橡胶与树脂相溶性的影响：Bucknall认为，相分离是制造橡胶增韧树脂的关键。树脂和橡胶的溶度参数δ值差太小时，两者完全混溶，相分离不完全，橡胶颗粒不能从树脂连续相中析出来，增韧效果不好；相溶性太差时，两相间粘合力不好，共混增韧效果也差，故橡胶应最初混溶于树脂中，随固化反应进行，橡胶粒子逐渐从树脂连续相中析出，此种橡胶粒子能阻止材料中应力裂缝和界面裂缝的扩展，延缓断裂破坏过程，从而提高酚醛树脂及其摩擦片的冲击韧性。从电镜照片上可观察到橡胶粒子在树脂基体中的分布情况。

酚醛树脂的溶度参数δ值为10.50，而丁腈－26、丁苯7030和天然橡胶的δ值分别为9.30、8.48和8.25。由此可见，对酚醛树脂而言，丁腈橡胶比丁苯、天然橡胶的混溶性要好，加之丁腈橡胶的耐热性优于后两种橡胶，故较宜用于摩阻复合材料中。

④橡胶交联度的影响：应控制合宜范围，交联度太大，硫化橡胶的弹性降低，模量过高，增韧作用差，软质摩擦片中硫黄量超过10%后，抗冲强度明显降低，超过20%被认为是不合宜的；交联度太小时，橡胶加工过程中受剪切挤压作用，颗粒易变形破碎，也会影响增韧效果，耐热性也差。

目前已应用的各种橡胶—树脂共混工艺如下：

（1） 橡胶—树脂机械混炼的共混工艺

橡胶—树脂混炼工艺在摩阻材料的干法工艺中使用最为广泛，其工艺过程系将橡胶在炼胶机上和二步法酚醛树脂充分混匀。混炼料冷却后呈脆硬态，粉碎成胶料粉后和粉状填料、石棉在干式混合设备中混匀，经压制可得摩擦制品。

该工艺中橡胶用量一般为1～5%，所得制品的性能为：

布氏硬度（kg/mm²）	25～45	弯曲强度（MPa）	40～65
冲击强度（dJ/cm²）	40～70	最大应变（10^{-3}mm/mm）	6.0～8.5

温度，°C	100	150	200	250	300	再100
摩擦系数	0.35	0.40	0.37	0.38	0.42	0.42
磨损率，10^{-7}cm³/N·m	0.26	0.24	0.06	0.39	0.52	

橡胶—树脂混炼工艺的优点是橡胶和树脂共混得相当均匀，对提高制品的冲击韧性和降低硬度具有良好的效果，和后面要叙述的胶浆法、胶乳法相比成本较低。

摩擦制品组份中橡胶用量等于或超过树脂量时，属于软质摩擦制品。其工艺过程为：

素炼橡胶 / 树　脂 → 混炼 —加入填料及石棉→ 混合 → 片料 → 裁切成坯 → 压制 → 硫化 → 磨饰加工 → 制品

软质摩擦制品的物理机械性能如下：

布氏硬度（kg/mm^2）	5～20	最大应变（$10^{-3}mm/mm$）	>15
冲击强度（dJ/cm^2）	60～300	制动噪音	无
弯曲强度（MPa）	>40		

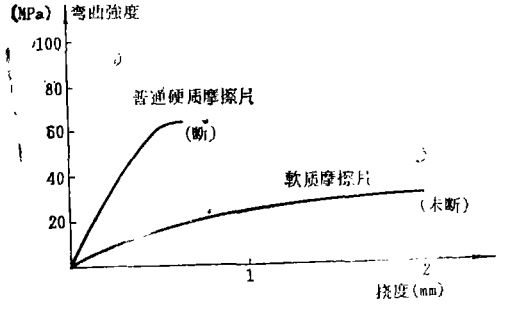


图1 弯曲强度-挠度曲线

软质摩擦片的弯曲形变性能大大优于普通硬质摩擦片，两者的弯曲强度——挠度曲线比较如图1。

由此可见，软质摩擦片的突出优点是质软、弯曲性能和冲击韧性优异，无制动噪音，适用于城市公共交通车辆大量使用。

（2）橡胶胶浆—树脂共混工艺

此工艺为湿法工艺，系用橡胶溶剂（通常为汽油或苯）将橡胶溶成胶浆，再在混合器中和液态酚醛树脂混合均匀。混合胶料液和石棉、填料在湿式捏和机中均匀捏合。经烘干、破碎后即为可供成型的摩阻材料，经压制、热处理、磨饰后得到制品。

工艺操作中的一个重要点是橡胶浆和树脂溶液的稀稠度必需调节得当。以形成均匀的混合相。调节不当时，两相会发生宏观分离，达不到共混改性的目的。

胶浆—树脂混合工艺的优点是橡胶浆和树脂溶液能形成均匀的混合相，对提高制品的抗冲、抗弯性能及降低脆硬度有较好效果。且橡胶和树脂能以任何比例共混，以便于制成不同性能的制品。

该工艺的缺点是橡胶溶剂耗量大，且溶液不易回收，因而增加了产品成本。并影响劳动环境。

橡胶胶浆—树脂共混改性的另一类产品是橡胶—树脂型石棉线、布基摩擦制品。此类产品的例子是编织离合器片、缠绕式离合器片和同心园盘线式离合器片等，以及各种刹车片及刹车带。

工艺过程为将石棉线或石棉布连续通过含填料的树脂液及胶浆槽进行浸渍，烘干除去水份后，绕制成坯料，再压制成摩擦制品。

工艺因素中的重点是填料必须通过粘结剂充分浸渍到石棉线、布上面，它决定了高温摩擦性能的好坏；石棉线、布的拉力强度则对摩擦制品的机械强度有着明显影响。

橡胶—树脂型石棉线、布基摩擦片具有稳定的高温摩擦性能和突出优良的机械强度，因而已被公认为生产石棉线、布基摩擦制品的合适工艺。以缠绕式离合器片为例，其摩擦性能如下：

温度	100°C	150°C	200°C	250°C	再100°C
摩擦系数	0.45	0.51	0.45	0.49	0.41

此类产品和石棉绒基摩擦制品的物理机械性能见下表：

性　　能	石棉线缠绕离合器片	石棉绒质离合器片
冲击强度 (dJ/cm²)	80～300	35～50
抗弯强度 (MPa)	≥30	≥25
最大应变 (10^{-3}mm/mm)	≥10.0	≥6.0
抗旋转破坏强度 (转/分)	8000～12000	6000以下

(3) 橡胶—热固性酚醛树脂共混改性工艺[3, 4]

此系湿法工艺，已在工厂中成功运用多年。其工艺过程是在橡胶塑炼过程中加入较多量的填料，使橡胶不仅失去弹性，增大了塑性，并且抗拉强度也大大降低。塑炼好的橡胶在Z型捏和机中和液态热固性酚醛树脂一起捏合，橡胶在搅拌浆叶作用下被强行扯碎成细粒而和树脂混匀，再加入填料、石棉混匀。将混合料在辊片机上压成片状料，干燥、破碎而得一定形状和大小的压塑料，经压制、热处理和磨饰后得到最终制品。

此项工艺中橡胶和填料的塑炼程度是否足够以及塑炼胶能否在捏合机中充分拉开、扯成细粒，从而和树脂充分混匀，这是最关键的问题。

当橡胶用量为6%时，本工艺产品的物理机械性能是：

布氏硬度 (kg/mm²)	20～35	抗弯强度 (MPa)	≥25
冲击强度 (dJ/cm²)	35～50	最大应变 (10^{-3}mm/mm)	≥6.0

从上面数据可见，此种橡胶改性工艺可起到降低硬度，提高冲击韧性的效果。并且不需要使用橡胶溶液，降低了生产成本，也避免了橡胶溶剂对人体健康和生产环境的不良影响，故此工艺是湿法工艺中石棉绒质摩擦片用橡胶进行改性的一个较成功方法。

此工艺的缺点是：由于橡胶是在被机械力强行扯开情况下和液态树脂混合，橡胶在树脂基体中的分布均匀程度不如橡胶—树脂混炼工艺和胶浆—树脂共混工艺，因而制品冲击韧性和抗弯强度的提高效果逊于后两种工艺。该工艺现主要被用来生产厚度较大的制品。

(4) 胶乳—热固性酚醛树脂改性工艺[3]

用胶乳对热固性酚醛树脂型摩擦制品进行改性属湿法工艺，国内某些厂已应用多年。由于胶乳为不稳定体系，若无合适的胶乳保护措施，胶乳与液态树脂极易发生凝胶现象，使共混工艺无法进行。近几年企业采用的工艺是先将胶乳均匀喷洒在石棉纤维上被其吸附，再和树脂、填料混合，得到的湿捏合料经烘干、破碎后压制得制品。

此工艺的产品性能如下：

冲击强度 (dJ/cm²)	15～45*	弹性模量 (kg/cm²)	1.1～1.5×10⁴
布氏硬度 (kg/mm²)	20～45	抗压强度 (MPa)	>25

(*所用石棉为6级或5级石棉)

胶乳—热固性酚醛树脂共混改性工艺的操作方便，只需一般的湿法工艺的设备和操作就可进行。该工艺被成功地应用在火车闸瓦生产上，将弹性模量从$2.0\times10^4kg/cm^2$降低到$1.0\times10^4kg/cm^2$左右，增大了闸瓦对轮踏面的贴合性，减少了瞬时接触点局部升温过高和轮踏面的热裂纹问题，取得了很好的效果。

但这种工艺由于将胶乳和树脂分别加入石棉和填料中，胶乳与树脂间难以形成很均匀的混合相，故提高冲击强度的效果要稍逊一些。并且胶乳的固体含量低（50%左右），折合成干基后价格较贵，增高了产品成本。

（5）液体橡胶—树脂共混工艺[4]

此属湿法工艺，系使用低分子量的液态橡胶和热固性酚醛树脂均匀混合，再加入填料、石棉混匀，将混合料干燥破碎，经热压、后处理得成品。混合过程中由于液态橡胶粘度较大，为降低粘度，混合过程可在40±5°C下进行。

该工艺制品和未改性酚醛树脂型制品的性能比较如下：

性能项目	树脂*＋8份橡胶**	树脂＋0份橡胶
冲击强度（缺口）dJ/cm^2	69.5	37.0
压缩强度MPa	71.09	89.58
制品布氏硬度，kg/mm^2	17.17	25.3

**丁腈橡胶　　*2124酚醛树脂

从表中可见，树脂中加入液体橡胶后，对冲击强度和布氏硬度的改进很显著，起到了很好的增韧效果。这种改性工艺的制品被成功地应用在从国外引进的大马力推土机上。

2. 腰果壳油改性酚醛树脂的基体体系[5]

腰果壳油（Cashew Nut Shell Oil）又名贾如坚果壳油，应用于摩擦材料后发展很快，现欧美和日本等国的摩擦材料工业中已普遍应用。我国于七十年代开始研制，近几年来已实现了工业化应用。

腰果壳油中和酚醛发生反应的主要成份是贾如醇，合成腰果壳油改性酚醛树脂的方法有三种：直接法、苯酚法和双酚法，国内主要用直接法，将腰果壳油、苯酚和甲醛在酸催化条件下经缩聚反应制成热塑性树脂，反应式为①，缩聚产物在六次甲基四胺作用下经加热可进一步交联形成不溶不熔的固化产物。（见下页）

摩擦制品生产主要采用直接混合法干法工艺，即树脂粉和六次直接和填料、石棉在传统的干式混料设备中充分混合，经压制、热处理后得产品。

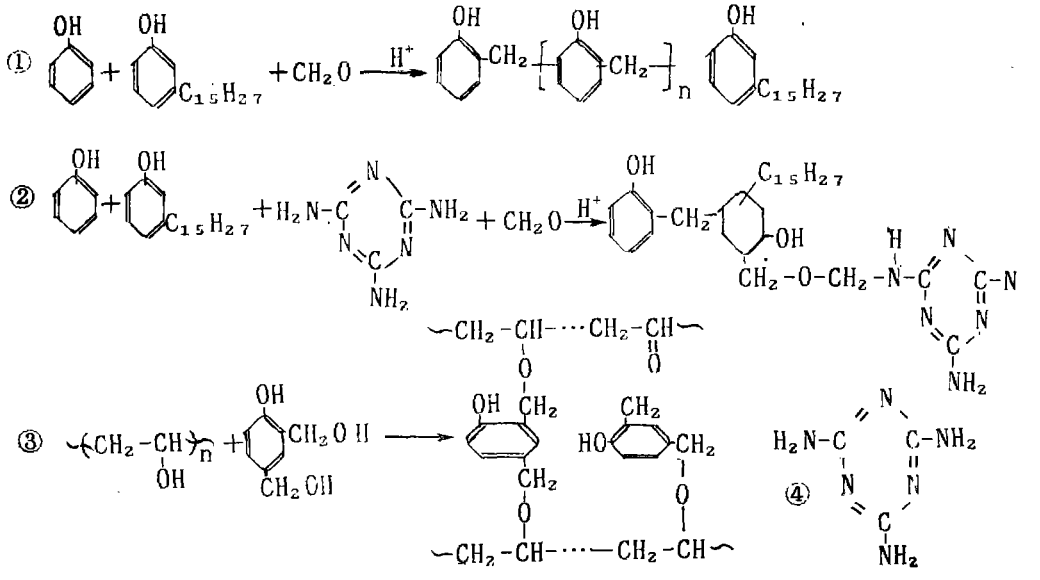
腰果壳油改性酚醛树脂及其摩擦片的热性能及物理机械性能如下：

（1）树脂性能

热分解温度，°C	377	弯曲强度，MPa	58.7
冲击强度，dJ/cm^2	19.9	弯曲模量，kg/cm^2	24855

（2）摩擦制品性能

冲击强度，dJ/cm²	59.6	弯曲弹性模量，kg/cm²	87624
布氏硬度，kg/mm²	38.1	台架试验	无噪音
弯曲强度，MPa	74.6	摩擦性能：（DM-S定速式摩擦试验机测试）	



温度，°C	100	150	200	250	300	再100
摩擦系数	0.431	0.435	0.436	0.426	0.43	0.423
磨损率，$10^{-7}cm^3/N\cdot m$	0.13	0.30	0.50	0.57	1.2	1.18

从这些性能数据可见腰果壳油改性酚醛树脂摩擦片具有如下优点：

①冲击韧性提高，硬度降低。

②不加橡胶也能制成符合使用要求的制品，可省略一套橡胶工艺设备及工序（如锅炉、炼胶机等），因此适应于生产规模较小，设备投资较少的企业，这也是该种工艺近几年来首先在近十家小企业中实现工业化生产的原因。

③由于腰果壳油价格显著低于苯酚，故改性树脂及其摩擦片成本低于纯酚醛及橡胶改性酚醛树脂及其摩擦片。

3. 三聚氰胺-腰果壳油改性酚醛树脂的基体体系

三聚氰胺—腰果壳油改性酚醛树脂（以下简称YSM树脂）是一种用腰果壳油和三聚氰胺改性的热塑性酚醛树脂，它是针对目前的未改性酚醛树脂的热分解温度较低、冲击韧性较差、热衰退程度较大及分解残留物摩擦性能较差的缺点而研制的。

三聚氰胺为白色粉末，其结构式如④，它与腰果壳油、苯酚、甲醛在酸催化条件下的缩聚反应式如②。

YSM树脂及其摩擦制品的性能如下：

树脂性能：

热分介温度	438°C	摩擦制品性能	
失重26%时温度	458.4°C	冲击强度，dJ/cm²	53.3
575°C残留物	43.24%	布氏硬度，kg/mm²	28-38
冲击强度，dJ/cm²	16	弯曲强度，MPa	64.6
弯曲强度，MPa	37	弯曲模量，MPa	6928.9
弯曲模量，kg/cm²	21838		

摩擦性能：

温度，°C	100	150	200	250	300	350	再100
摩擦系数	0.44	0.45	0.44	0.40	0.40	0.39	0.31
磨损率，$10^{-7}cm^3/N\cdot m$	0.21	0.36	0.35	0.50	0.90	1.3	

上述性能数据显示出YSM树脂的优点在于：

①耐热性高于未改性酚醛树脂和腰果油改性酚醛树脂。

②冲击韧性得到提高，硬度降低。

③制动噪音低。

④工艺方便，不需加用橡胶，树脂和六次不经热辊炼，采用直接混合方法也能得到符合要求的制品。

4. 聚乙烯醇改性酚醛树脂的基体体系

以聚乙烯醇改性酚醛树脂为粘合剂的摩擦片工艺在国内一些摩擦材料厂已被使用多年，它属于湿法工艺，此种改性树脂成本低廉，工艺简易可行，故被认为是一种较合宜的树脂改性手段。

聚乙烯醇结构为：$-(CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH})_n-$，用聚乙烯醇对酚醛树脂进行改性，系在苯酚和甲醛缩聚反应期间，加入聚乙烯醇，使聚乙烯醇分子中的羟基与酚醛缩聚物分子中的羟甲基发生化学反应，形成接枝共聚物③（反应式见前页）。

由于聚乙烯醇的性能处于塑料和橡胶之间，具有弹性和回弹性等类似橡胶的性质，因而对酚醛树脂起到增韧效果。

聚乙烯醇改性酚醛树脂制造摩擦片系按普通湿法工艺进行。将改性树脂（液态）和填料、石棉在Z形捏合机中充分混匀，得到的细粒捏合料经干燥即可压制成片，再经热处理、磨饰得制品。

聚乙烯醇量为粘合剂10～15%时摩擦制品物理机械性能为：

冲击强度（dJ/cm²）	35～45	弯曲强度（MPa）	25～45
布氏硬度（kg/mm²）	25～40		

摩擦性能：

温度，°C	100	150	200	250	300	再100
摩擦系数	0.405	0.405	0.395	0.390	0.393	0.392
磨损率，$10^{-7}cm^3/N\cdot m$	0.37	0.22	0.26	0.32	0.67	0.27

可见，该种改性树脂摩擦片比未改性的K-6酚醛树脂摩擦片的优点是：硬度降低，冲击强度可提高5～10N.cm/cm²左右。但因它是湿法工艺生产，故提高冲击强度的效果逊于干法工艺制品，因此该工艺较适用于短弧度的厚刹车片品种。长弧度及薄片品种可采用高含量聚乙烯醇改性酚醛的配方。

该工艺的其它优点是由于聚乙烯醇树脂粘结力大，故摩擦制品配方中粘结剂用量可降低；捏合料的颗粒比通常湿法工艺捏合料颗粒远为细小，便于干燥。

5. 讨论及结论

（1） 用未改性的酚醛树脂为基体的摩阻材料有着性脆而硬、模量过高、抗冲击强度差、制动噪音大、热分解温度低等缺点，摩阻材料工业部门普遍对酚醛树脂进行改性，目前国内主要用橡胶、腰果壳油、三聚氰胺、聚乙烯醇对酚醛树脂进行共混和改性。

（2） 橡胶——酚醛树脂共混改性是国内最普遍采用的改性手段，以它为基体的摩阻材料在提高制品韧性、降低脆硬性、提高抗冲强度方面有明显效果。影响橡胶增韧效果的因素主要有：①树脂基体性能，②橡胶含量影响，③橡胶与树脂的相溶性，④橡胶交联度等。

橡胶——树脂共混改性的方法有多种，可根据不同的工艺路线（干法或湿法工艺），不同的性能和用途要求来选择共混方法。

（3） 腰果壳油改性酚醛树脂为世界各国摩阻材料工业所广泛应用，具有很好的增韧效果，可采用直接混合法工艺，工序简单。国内近几年发展的三聚氰胺—腰果油改性酚醛树脂更进一步提高了树脂耐热性能。

（4） 聚乙烯醇改性酚醛树脂是在摩阻材料湿法生产中行之有效的一种改性手段。

参考文献

〔1〕 北京市石棉厂等五厂，石棉摩擦材料，中国建筑工业出版社，1977年出版
〔2〕 张元民，摩擦材料结构与性能，中国建筑工业出版社，1982年出版
〔3〕 吴培熙，张留城，聚合物共混改性原理及工艺轻工业出版社，1984年出版
〔4〕 王延孝，酚醛树脂增韧和微观相态，摩擦材料文集，1985年出版
〔5〕 Yuan-min Chang & Wu Xu-qin, Study of high-temp, high friction material Inter. Tribology Conference, 1987
〔6〕 张元民等，高性能聚合物基复合材料，上海科技出版社，1989年出版

A SURVEY FOR THE PROCESSING AND PERFORMANCE OF MODIFIED FRICTION COMPOSITE MATRIX

Tang Xiqing
China National Non-metallic Minerals In.Co.
Zhang Yuanmin
East-China Chemistry & Engineering College

ABSTRACT

This article describes the various resin-modifying methods and commix-modifying processes of resin-rubber. The comment and comparison to the effects of modification, as well as the advantages and disadvantages of these processes are also conducted.

Key words: friction materials, phenolic-formaldehyde resin

（上接42页）

3.叠层薄壁结构的两目标优化　　Qun Wang（中国武汉工大）
4.加筋复合材料圆柱形曲板的优化设计　　Biswajit Tripathy（印度工学院）

板分析

1.非完善复合材料厚板的大振幅振动　　Lien Wen Chen（台湾成功大学）
2.各向异性叠层板的修正理论　　蔡四维（中国合肥工大）
3.叠层板的高阶理论　　Medhi Moazzami（美国俄亥俄州立大学）
4.反对称正交铺设叠层条板的大变形效应　　G.J.Turvey（英国Lancaster大学）

叠层物分析

1.网格加筋复合材料曲板蒙皮/筋条的层间应力分析　　J.F.M.Wiggenraad(NLR荷兰)
2.$(+0/-0)_s$层板非线性边缘效应的热力学分析　　C.M.Lawrence Wu（中国香港）
3.两层角铺设层板的拉伸-扭转效应　　Yoicha Hirano（日本Chuo大学）
4.复合材料叠层板层间应力计算的新方法　　De-Gan Gu（中国武汉工大）

复合材料结点

1.粘接复合材料　　W.A.Lees（英国Permabond）
2.结点参数、型式和干扰对螺栓载荷的影响　　Wan Xiaopen（中国西北工大）
3.疲劳损伤参数的选择和测量　　Liu Da（中国西北工大）
4.复合材料叠层板机械连接强度的预报　　刘方龙（中国北航）
5.聚合物复合材料结点的载荷分布　　S.F.M.Adb-El-Naby（英国Surrey大学）
6.带孔复合材料层板的应力分析　　Hsien-Yang Yeh（美国加州大学）