

国家示范性专业重点规划教材

有机摩擦材料实验

主编 黄怡 杨振
参编 黄四平 李小博 刘洋

 天津大学出版社
TIANJIN UNIVERSITY PRESS

国家示范性专业重点规划教材

有机摩擦材料实验

主 编 黄 怡 杨 振
参 编 黄四平 李小博 刘 洋

 天津大学出版社
TIANJIN UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

有机摩擦材料实验/黄怡,杨振主编. —天津:天津大学出版社,2016.8

国家示范性专业重点规划教材

ISBN 978-7-5618-5655-0

I. ①有… II. ①黄…②杨… III. ①有机材料-摩擦材料-材料试验-教材

IV. ①TB36-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 206611 号

出版发行 天津大学出版社

地 址 天津市卫津路 92 号天津大学内(邮编:300072)

电 话 发行部:022-27403647

网 址 publish.tju.edu.cn

印 刷 天津泰宇印务有限公司

经 销 全国各地新华书店

开 本 185mm × 260mm

印 张 11.25

字 数 283 千字

版 次 2016 年 8 月第 1 版

印 次 2016 年 8 月第 1 次

定 价 26.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页等质量问题,烦请向我社发行部门联系调换。

版权所有 侵权必究

前 言

摩擦材料主要应用于机械的制动与传动。用摩擦材料制成的刹车片,不仅直接影响汽车的操作性、可靠性和舒适性,而且很大程度上影响其安全性。不同的制动环境对于摩擦材料性能的要求有很大的差异,随着科学技术的发展,人们对交通运输工具和动力机械的速度、负载能力和安全性的要求越来越高。高速列车、重载货车、轿车、赛车的高速行驶、频繁制动,以及飞机、坦克、直升机等在恶劣的条件下使用,都对高性能摩擦材料提出了迫切的需求。

摩擦材料是一种应用在动力机械上,依靠摩擦作用来执行制动或传动功能的部件材料,它主要包括制动器衬片和离合器面片。

摩擦材料由高分子黏合剂(树脂、橡胶)、增强纤维和摩擦性能调节剂三大类组分及其他配合剂构成,经过一系列生产加工制成成品。它被广泛应用于各种车辆、飞机、船舰和各类工程机械设备以及自行车、洗衣机等生活用品。随着我国工业化进展,特别是从20世纪90年代以来,我国摩擦材料加工生产工业发展很快,摩擦材料生产企业已从20世纪80年代中期的三四十家发展到现在的三百多家,全国总产量从当时的1.5万吨增长到现在的几十万吨,产品类型囊括了国内外市场绝大部分品种。近年来,我国摩擦材料产品除销售国内市场外,出口量逐年快速增加。

目前,国内摩擦材料生产制造领域的专业技术人员异常短缺,需求很大。为满足摩擦材料行业的技术人才需求,我院2006年开设了摩擦材料专业。为配合我院摩擦材料课程教学,我们以摩擦材料原材料的检验、摩擦材料制备工艺与摩擦磨损性能测试技术为基础编写出了《有机摩擦材料实验》,使学生能尽快掌握摩擦材料生产工艺及过程和摩擦磨损性能测试技术,着力于提高学生的实践能力,为将来从事摩擦材料工业生产制造及产品开发打下基础。

全书共5章,42个实验项目。第1章概论,由江苏大学材料学院吴强副教授执笔,主要介绍摩擦材料的基本构成、发展历程、分类以及在制动传动过程中对摩擦材料的技术要求;第2章摩擦材料原材料检验,由西安科耐摩擦材料有限责任公司费杰博士、咸阳师范学院岳建设博士共同执笔,主要介绍组成摩擦材料的黏结剂、增强纤维以及填料检测,包括25个实验;第3章摩擦材料的制备方法实验,由咸阳师范学院赵维教授与郑州天慧汽车制动科技有限公司张仁义副总经理共同执笔,实验内容主要包括半金属摩擦材料摩擦片、NAO摩擦材料摩擦片、碳纤维增强摩擦材料摩擦片、纸基摩擦材料离合器面片等的制备,共4个实验;第4章摩擦材料性能试验与检测,由咸阳师范学院高级工程师杨振执笔,主要介绍摩擦材料常见摩擦磨损性能和理化性能测试,包括摩擦材料的硬度、密度、冲击强度、剪切强度、弯曲强度等在内的13个实验项目;第5章摩擦材料标准规范及附录,由咸阳师范学院黄四平博士与国家非金属矿制品质量监督检测中心张震执笔,内容包括国内外汽车制动器片、离合器片的国家标准、行业标准和一些著名汽车生产企业的企业标准等。全书由咸阳师范学院黄怡教授统编。

本教材在编写过程中,参阅和引用了部分国内外相关专著和资料,在此一并向作者致以深深的谢意!由于作者学识有限以及时间仓促,书中不足之处在所难免,敬请读者不吝赐教。

目 录

第1章 概论	1
1.1 摩擦材料的概述	1
1.2 摩擦材料发展简史	1
1.3 摩擦材料的分类	2
1.4 摩擦材料的技术要求	3
第2章 摩擦材料原材料检验	5
2.1 黏结剂	5
2.2 增强纤维	6
2.3 填料质量检测	6
实验1 酚醛树脂的合成实验	7
实验2 酚醛树脂软化点的测定实验	12
实验3 酚醛树脂聚合时间的测定实验	14
实验4 酚醛树脂流动度的测定实验	16
实验5 酚醛树脂水分的测定实验	18
实验6 化学法测定酚醛树脂中游离酚的实验	19
实验7 气相色谱法测定酚醛树脂中游离酚的实验	21
实验8 盐酸羟胺法测定酚醛树脂中游离醛的实验	27
实验9 高效液相色谱法测定水性酚醛树脂中残留的甲醛和苯酚	28
实验10 液态和溶液状酚醛树脂黏度的测定	37
实验11 酚醛树脂萃取液电导率的测定	41
实验12 酚醛树脂 pH 值的测定实验	44
实验13 腰果壳油改性酚醛树脂实验	47
实验14 三聚氰胺-腰果壳油改性酚醛树脂实验	57
实验15 聚合松香改性酚醛树脂实验	59
实验16 有机硼改性酚醛树脂实验	61
实验17 酚醛树脂中六次甲基四胺含量的测定实验	66
实验18 硫酸钡纯度及含水量的测定实验	71
实验19 摩擦材料用石墨含灰分的检测实验	73
实验20 摩擦材料用石墨固定碳的检测实验——间接定碳法	75
实验21 摩擦材料用石墨硫的检测实验	77
实验22 摩擦材料用石墨中酸溶铁的检测实验	80
实验23 摩擦材料用工业氧化镁中氧化镁含量的测定实验	83
实验24 摩擦材料用硅灰石中硅灰石含量的检测实验	85
实验25 摩擦材料用铜纤维的铜含量检测实验	88

第3章 摩擦材料的制备方法实验	91
3.1 概述	91
3.2 干湿法压塑工艺简述	91
3.3 纸基摩擦材料的制备	92
3.4 摩擦材料配方集锦	93
实验 26 半金属摩擦材料摩擦片的制备	95
实验 27 NAO 摩擦材料摩擦片的制备	98
实验 28 碳纤维增强摩擦材料摩擦片的制备	100
实验 29 纸基摩擦材料离合器面片的制备	102
第4章 摩擦材料的性能试验与检测	105
4.1 摩擦材料摩擦磨损性能测试	105
4.2 理化性能测试	106
实验 30 游标卡尺、螺旋测微器的使用	107
实验 31 摩擦材料摩擦磨损性能测试——定速试验机的原理及操作技术	110
实验 32 摩擦材料摩擦磨损性能测试——MM-1000 试验机的原理及操作技术	115
实验 33 摩擦材料冲击强度的测定	119
实验 34 摩擦材料的硬度的测定	121
实验 35 摩擦材料密度的测定	124
实验 36 摩擦材料烧失量的测定	125
实验 37 摩擦材料丙酮可溶物方法实验	127
实验 38 摩擦材料显气孔率的测定	129
实验 39 摩擦材料剪切强度的测定	131
实验 40 摩擦材料压缩强度的测定	134
实验 41 摩擦材料旋转强度的测定	136
实验 42 摩擦材料弯曲强度的测定	139
第5章 摩擦材料标准规范及附录	143
5.1 性能要求及实验规范	143
5.2 摩擦材料术语	161
5.3 标准附录	170
参考文献	173

* 实验室用浓盐酸,37.5%, $d=1.179\text{ g/mL}^3$,12 mol/L

* 实验室用浓硫酸,98%, $d=1.84\text{ g/mL}^3$,18.4 mol/L

* 实验室用浓硝酸,65%, $d=1.42\text{ g/mL}^3$,14.5 mol/L

第 1 章 概 论

1.1 摩擦材料的概述

摩擦材料是一种以摩擦为主要功能,兼有结构性能要求的复合材料。它是一种高分子三元复合材料,是物理与化学的复合体。它是由高分子黏结剂(树脂与橡胶)、增强纤维和摩擦性能调节剂三大类组分及其他配合剂构成的,经过一系列生产加工而制成的制品。汽车用摩擦材料主要用于制造制动摩擦片和离合器片,这些摩擦材料主要采用石棉基摩擦材料。随着对环保和安全的要求越来越高,逐渐出现了半金属型摩擦材料、复合纤维摩擦材料、陶瓷纤维摩擦材料。

摩擦材料的特点是具有良好的摩擦系数和耐磨损性能,同时具有一定的耐热性和力学强度,能满足车辆或机械的传动与制动的性能要求。它们被广泛应用在汽车、火车、飞机、石油钻机等的各类机械、设备上;对于民用品如自行车、洗衣机等,作为动力的传递或制动减速部件,它们也是不可缺少的。

摩擦材料是在诸多运动机械和装备中,起传动、制动、减速、转向、驻车等作用的功能配件。按功能及安装的部位主要分为制动器衬片和离合器面片。摩擦材料在汽车工业中属于关键的安全件,汽车的传动、制动和驻车都离不开摩擦材料,摩擦材料的好坏、优劣直接关系到人们的生命财产安全,其重要性不言而喻。

任何机械设备与各种车辆,都必须要有制动或传动装置。摩擦材料是这种制动或传动装置上的关键部件。它最主要的功能是通过摩擦来吸收动能或传递动力。离合器片传递动力,制动片吸收动能。它使机械设备与各种机动车辆能够安全可靠地工作,所以说摩擦材料是一种应用广泛,又非常关键的材料。

1.2 摩擦材料发展简史

自世界上出现动力机械和机动车辆后,在其传动和制动机构中就已开始使用摩擦片。初期的摩擦片用棉花、棉布、皮革等作为基材,如将棉花纤维或其织品浸渍橡胶浆液后,进行加工成型制成刹车片或刹车带。其缺点是耐热性较差,当摩擦面温度超过 120 ℃ 后,棉花或棉布会逐渐焦化甚至燃烧。随着车辆速度和载重的增加,其制动温度也相应提高,这类摩擦材料已经不能满足使用要求。人们开始寻求耐热性好的新的摩擦材料,石棉摩擦材料由此诞生。

石棉是一种天然的矿物纤维,经过纺织加工制成石棉布或石棉带并浸渍黏结剂,它具有较高的耐热性和力学强度,还具有较长的纤维长度、很好的散热性,柔软性和浸渍性也很好。石棉短纤维和其布、带织品都可以作为摩擦材料的基材。更由于其成本较低(性价比高),所以很快就取代了棉花与棉布而成为摩擦材料中的主要基材。1905 年石棉刹车带开始被

应用,其摩擦性能和使用寿命、耐热性和力学强度较棉制摩擦材料均有较大的提高。1918年开始,人们用石棉短纤维与沥青混合制成模压刹车片。20世纪20年代初,酚醛树脂开始工业化应用,由于其耐热性明显高于橡胶,所以很快就取代了橡胶,而成为摩擦材料中主要的黏结剂材料。由于酚醛树脂与其他的各种耐热型的合成树脂相比价格较低,故从那时起,石棉-酚醛型摩擦材料被世界各国广泛使用。

20世纪60年代,人们逐渐认识到石棉对人体健康有一定的危害性。在开采或生产过程中,微细的石棉纤维易飞扬在空气中被人吸入肺部,长期处于这种环境下的人们比较容易患上石棉肺一类的疾病。因此,人们开始寻求能取代石棉的其他纤维材料来制造摩擦材料,即无石棉摩擦材料或非石棉摩擦材料。无石棉材料采用两种或两种以上纤维(以无机纤维为主,并有少量有机纤维),只含少量钢纤维、铁粉。20世纪70年代,以钢纤维为主要代替材料的半金属材料在国外被首先采用。20世纪80年代至90年代初,半金属摩擦材料已占据了整个汽车用盘式片领域。20世纪90年代后期以来,NAO摩擦材料在欧洲的出现是一个发展的趋势。NAO摩擦材料有助于克服半金属型摩擦材料固有的高密度、易生锈、易产生制动噪声、伤对偶件(盘、鼓)及导热系数过大等缺陷。之后,NAO型摩擦材料得到广泛应用,并逐渐取代半金属型摩擦材料。2004年开始,随汽车工业飞速发展,人们对制动性能要求越来越高,开始研发陶瓷摩擦材料。陶瓷摩擦材料主要以无机纤维和几种有机纤维混杂组成,无石棉,无金属。

1.3 摩擦材料的分类

摩擦材料按其组成的不同,可以分为石棉摩擦材料和无石棉摩擦材料(非石棉摩擦材料)两大类。

1.3.1 石棉摩擦材料

石棉摩擦材料是以石棉纤维为增强材质的摩擦材料,也是应用最早、最廉价、使用最广泛的摩擦材料。石棉摩擦材料分为以下几类。

(1) 石棉布质摩擦材料,主要用于制造层压类钻机闸瓦、刹车带、离合器面片等。

(2) 石棉编织摩擦材料,系将石棉线编织成厚带,主要用于制造油浸或树脂浸刹车带、石油钻机闸瓦等。

(3) 石棉纤维摩擦材料,又称石棉绒质摩擦材料,主要用于制造各种刹车片、石棉绒质橡胶刹车带、离合器片、石油钻机闸瓦、火车合成闸瓦等。

(4) 石棉线质摩擦材料,主要用于制造工程机械上的异型摩擦片等,主要生产短切石棉线段、缠绕型离合器片摩擦材料。

1.3.2 无石棉摩擦材料(非石棉摩擦材料)

无石棉摩擦材料(非石棉摩擦材料)主要包括NAO摩擦材料、半金属摩擦材料、粉末冶金摩擦材料、混合纤维型摩擦材料和碳纤维摩擦材料等。

(1) NAO摩擦材料,是指非石棉-非钢纤维型摩擦材料。NAO摩擦材料不使用石棉及黑色金属纤维,而是采用多种有机和无机纤维混合使用作为增强材料,摩擦性能调节剂采用

一些人工合成材料,以此加工成的一种摩擦材料。

(2)半金属摩擦材料,通常含有30%~45%的铁质金属物,其特点是导热系数大,单位面积吸收功率高、耐热性好,能适应汽车在高速、重负荷运载下的制动工况要求,但其存在制动噪声大、边角易碎裂等缺点。主要用于制造轿车和重型汽车的盘式刹车片。

(3)粉末冶金摩擦材料,指用粉末冶金的方法制成的、具有高摩擦系数和高耐磨性的由金属与非金属组成的材料,也称烧结摩擦材料。这种材料通常由基体金属(铜、铁或其合金)、润滑组元(铅、石墨、二硫化钼等)、摩擦组元(二氧化硅、石棉等)三部分组成。其组织特点是:具有特殊性能的各种质点均匀地分布在连续的金属基体中;金属基体发挥良好的导热性并承受机械应力,均匀分布的质点能够保证所需的摩擦性能。与传统的石棉树脂或金属摩擦材料相比,它的优点是摩擦系数高,摩擦系数随温度、压力和速度的变化而产生的变化小,耐高温,抗咬合性好,磨损小,寿命长等。

(4)碳纤维摩擦材料,是一类以碳纤维为增强材料制成的摩擦材料。碳纤维具有导热好、高模量、耐热等特点。各种类型摩擦材料中性能最好的一种是碳纤维摩擦材料。碳纤维摩擦材料的单位面积吸收功率高,密度小,特别适合生产飞机刹车片。其碳纤维摩擦材料组分由碳纤维、碳的化合物、石墨等构成,使用经过碳化处理的有机黏结剂制造而成,故也称其为碳-碳摩擦材料或碳基摩擦材料。

1.4 摩擦材料的技术要求

摩擦材料是车辆和机械的离合器总成和制动器中的关键安全部件,在传动和制动过程中,主要应满足以下技术要求。

1.4.1 良好的耐磨性

使用寿命的直接反映就是摩擦材料的耐磨性,也是衡量摩擦材料耐用程度的一个重要技术经济指标。耐磨性越好,摩擦材料的使用寿命越长。由摩擦接触表面产生的剪切力所造成的磨损,是摩擦材料在工作过程中的主要磨损。影响磨损量的重要因素是工作温度。有机黏结剂存在一个热分解温度范围,当材料表面温度达到这一温度范围时,有机黏结剂就会出现失重、碳化和分解等现象,温度越高,此现象越严重,磨损量急剧增大,黏结作用下降,这就是“热磨损”。

1.4.2 良好的物理性能和力学强度

进行各种机械加工是材料制品制成刹车片总成或离合器总成所必需的步骤。在工作过程中,摩擦材料需要承受很高的温度、较大的压力与剪切力。因此,摩擦材料必须具有足够的力学强度,这样加工及使用过程中才不会出现破损或碎裂。

1.4.3 较小的对偶面磨损

摩擦材料通过与对偶件(摩擦盘或制动鼓(或盘))摩擦实现制动或传动功能,在此过程中摩擦对偶件相互间会产生磨损。摩擦材料应对其自身磨损较小,同时应尽可能减小对偶件的磨损,使摩擦材料及对偶件具有较长的寿命,这样才能发挥其良好的摩擦性能。同时,

摩擦材料应避免出现过度磨损的情况,如对偶件的表面造成较重的擦伤或产生较重的划痕、沟槽等。

1.4.4 较低的制动噪声

制动噪声影响车辆行驶时的舒适性,同时制动噪声会对环境,尤其是对城市的环境产生噪声污染。制动噪声的产生因素有很多,由于刹车片仅仅是制动总成中的一个部件,在制动时,在高速与高比压条件的相对运动下,刹车片与刹车鼓(或盘)会产生强烈的摩擦作用并产生振动。由于振动的产生,也就会发出不同程度的噪声。人们通过总结得出产生制动噪声的情况主要有以下几种:

- (1) 高硬度的填料用量多时,易产生噪声;
- (2) 高摩擦系数的摩擦材料,易产生噪声;
- (3) 高温制动作用后的刹车片,在制动摩擦时会产生高频振动及相应的噪声,这是由于工作表面经过高温作用形成光亮而坚硬的釉质层;
- (4) 高硬度的制品材质,易产生噪声。

第2章 摩擦材料原材料检验

摩擦材料属于高分子三元复合材料,包括以下三部分:

- (1)以高分子化合物为黏结剂;
- (2)以无机或有机纤维为增强组分;
- (3)以填料为摩擦性能调节剂或配合剂。

2.1 黏结剂

2.1.1 常见的黏结剂

黏结剂是摩擦材料的主要组成部分,它构成了摩擦材料的机体部分。常用于摩擦材料的黏结剂有酚醛树脂和橡胶,它们都是有机高分子化合物。

黏结剂的作用是将摩擦材料中的各种纤维组分、填料和辅助材料等全部均匀地黏合在一起,经过加压、加热、固化成型,形成结构致密、有相当强度及能满足使用要求的摩擦材料。采用不同品种和不同用量的黏结剂,会对摩擦材料的摩擦性能、物理力学性能及热性能等产生重要影响,因为纯酚醛树脂的性能往往不能满足摩擦材料的使用要求。所以人们就通过改性的方法,对纯酚醛树脂的性能进行改进,就是我们通常所称的改性树脂。摩擦材料在生产中,实际使用的基本是各种形式的改性酚醛树脂。

2.1.2 对黏结剂性能检测项目和质量要求

摩擦材料所用的有机黏结剂为酚醛类树脂和合成橡胶,以酚醛类树脂为主。它们先在一定加热温度下软化,而后进入黏流态,黏流态的黏结剂产生流动并均匀分布在材料中从而形成材料的基体;最后通过树脂固化作用和橡胶硫化作用,把纤维和填料黏结在一起,形成致密的有相当强度及能满足摩擦材料使用性能要求的摩擦片制品。

对于摩擦材料而言,树脂和橡胶的耐热性是非常重要的性能指标。因为车辆和机械在进行制动和传动工作时,摩擦片处于200~450℃的高温工况条件下。此温度范围内,纤维和填料的主要成分为无机物,不会发生热分解,而树脂和橡胶处于热分解区域。摩擦材料的各项性能指标(摩擦系数、磨损、力学强度等)此时多会发生不利的变化,特别是摩擦材料在检测和使用过程中发生的三热现象(热衰退、热膨胀、热龟裂),其根源都是由于树脂和橡胶等有机类物质的热分解而致。因此选择树脂与橡胶对摩擦材料的性能具有非常重要的影响。选用不同的黏结剂就会得到不同的摩擦性能和结构性能。目前,在生产中多使用酚醛树脂及其改性树脂(如:腰果壳油改性、丁腈粉改性、橡胶改性及其他改性酚醛树脂)作为摩擦材料的黏结剂。

对树脂的质量要求主要体现在4个方面。

- (1)耐热性:要求树脂具有良好的耐热性,有较高的热分解温度和较低的热失重。

(2)粉状树脂细度:对于粉状树脂要有较高的细度,一般为100~200目,优质的在200目以上。较高的细度有利于提高混料分散的均匀性,可降低树脂在生产中的用量。

(3)游离酚含量:游离酚含量低,以1%~3%为宜。

(4)固化速度:应采用适宜的固化速度(150℃,40~60s)和流动距离(120℃,40~80mm)。

2.2 增强纤维

2.2.1 增强纤维的分类与性能

纤维增强材料构成摩擦材料的基材,它赋予摩擦制品足够的力学强度,使其能承受摩擦片在生产过程中的磨削和铆接加工的负荷力,以及使用过程中由于制动和传动而产生的冲击力、剪切力及压力。

摩擦材料用的纤维种类有石棉、天然矿物纤维、人造矿物纤维、有机纤维、碳纤维、金属纤维等。

天然矿物纤维包括:纤维海泡石、针状硅石纤维和水镁石等。人造矿物纤维包括:玻璃纤维、复合矿物纤维(FKF纤维)、陶瓷纤维和其他人造纤维。有机纤维包括:纤维素纤维、英特ETF纤维、芳纶纤维和其他有机类天然或合成纤维。碳纤维包括:聚丙烯氰基碳纤维和沥青基碳纤维等。金属纤维包括:钢纤维和铜纤维等。

2.2.2 增强纤维的质量要求

我国相关标准及汽车制造厂根据摩擦片的实际使用工况条件,对摩擦片提出了相应的力学强度要求。如:冲击强度、抗弯强度、抗压强度、剪切强度等。为了满足这些强度的性能要求,需要选用合适的纤维品种。

摩擦材料对其使用的纤维组分有以下要求。

(1)增强效果好。

(2)耐热性好,在摩擦工作温度下不会发生熔断、碳化与热分解现象。

(3)具有基本的摩擦系数。

(4)硬度不宜过高,以免产生制动噪声和损伤制动盘(鼓)。

(5)工艺可操作性好。

2.3 填料质量检测

2.3.1 填料质量检测概述

填料是组成摩擦材料的三元组分之一,包括多种摩擦性能调节剂和其他配合剂,它的主要作用是对摩擦材料的摩擦磨损性能进行多方面的调节,使摩擦材料制品(刹车片、离合器片)能更好地满足各种工况下的制动和传动性能的要求。此外,还常常通过添加不同的填料来控制、调节摩擦材料制品的硬度、密度、结构密实度、制品外观,改善制动噪声、降低制品

成本等。

摩擦材料组分中的填料,主要由摩擦性能调节剂和配合剂组成。使用填料的目的,主要有以下几个方面。

- (1) 调节和改善制品的摩擦性能、物理性能与力学强度。
- (2) 控制制品热膨胀系数、导热性、收缩率,增加产品尺寸的稳定性。
- (3) 降低制品的制动噪声。
- (4) 提高制品的制造工艺性能与加工性能。
- (5) 改善制品外观质量及密度。
- (6) 降低生产成本。

在摩擦材料的配方设计时,选用填料必须要了解填料的性能以及在摩擦材料的各种特性中起到的作用。正确使用填料,决定了摩擦材料的性能,在制造工艺上是非常重要的。

根据摩擦性能,调节剂在摩擦材料中的作用可分为“增摩填料”与“减摩填料”两类。摩擦材料本身属于摩阻材料,为了能够制动和传动,要求其具有较高的摩擦系数,因此增摩填料是摩擦性能调节剂的主要成分。不同填料的增摩作用是不同的。

增摩填料的莫氏硬度通常为3~9,硬度越高,增摩效果越显著。硬度在5.5以上的填料属硬质填料,但要控制其用量、粒度。常见的增摩填料有重晶石、硅灰石、萤石、铁、氧化铁、铬铁矿粉、长石、氧化铝、锆英石、石英岩、刚玉、钛铁矿、硫化锑、蛭石、人造石墨、焦炭、沸石、石灰石、高岭土、硅藻土、白云石、铝矾土、冰晶石等。

减摩填料一般为低硬度物质,低于莫氏硬度2的矿物。如石墨、二硫化钼、滑石粉、云母等。它既能降低摩擦系数,又能减少对偶材料的磨损,从而提高摩擦材料的使用寿命。

摩擦材料是在热与较高压力的环境中工作的一种特殊材料,因此要求所用的填料成分必须有良好的耐热性,即热稳定性(包括热物理效应和热化学效应等)。

填料的堆砌密度对摩擦材料的性能影响很大。摩擦材料的不同性能,对填料的堆砌密度的要求也是不同的。

2.3.2 填料质量检测内容

摩擦材料中所使用填料的各种性能与摩擦材料的性能有密切的关系,它们对摩擦材料制品的摩擦磨损性能具有调节和影响作用。因此,我们对用于摩擦材料制备的填料的物理化学性质、性能进行严格的检测,一般要检测的内容有:填料纯度、含水率、硬度、粒度、密度、比表面积、化学组成、热性能、导热系数、热物理与热化学效应等。

实验1 酚醛树脂的合成实验

一、实验目的

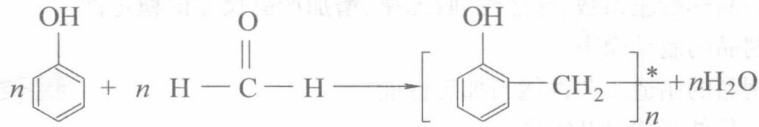
- (1) 理解缩聚反应的原理。
- (2) 了解原料配比对高聚物性能的影响。
- (3) 掌握实验室合成酚醛树脂的方法和步骤。

二、实验原理

酚醛树脂是以酚类化合物与醛类化合物为原料,经缩聚反应制得的合成树脂的总称。

它是最早实现工业化生产的合成树脂,由于它具有很多优点(如绝缘性能好、隔热、防腐、防潮、模塑品强度高、尺寸稳定性好、耐高温、价廉等),因此在现代工业中是应用最广的塑料之一。

本实验是在酸性催化剂下,通过甲醛与过量的苯酚缩聚得到热塑性树脂。其反应式为



1. 反应机理

在酸性催化反应中,一般采用苯酚与甲醛的摩尔比大于1:0.9,生成的羟甲基与酚的缩合速度远远超过甲醛与苯酚的加成速度,得到的树脂呈线型结构,是可溶的。因此称为热塑性酚醛树脂(novolak)或线型酚醛树脂。

2. 反应历程

在酸性催化下甲醛被活化,亚甲基化反应速度大于羟甲基化反应速度,生成线型热塑性酚醛树脂。(酸性催化剂指较强的酸,包括无机酸和有机酸,常用的有盐酸、硫酸、草酸、苯磺酸、石油磺酸、氯代醋酸等)

(1) 甲醛与水结合可生成亚甲基二醇(HOCH_2OH),在酸性介质中,亚甲基二醇生成羟甲基正离子;羟甲基正离子($+\text{CH}_2\text{OH}$)在苯酚的邻位和对位上进行亲电取代反应,生成邻羟甲基苯酚和对羟甲基苯酚。

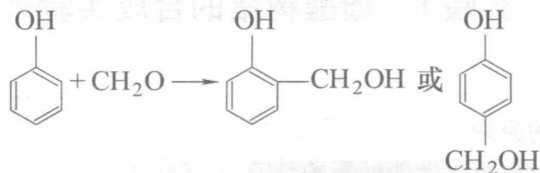
(2) 羟甲基苯酚与苯酚缩合生成二羟苯基甲烷,二羟苯基甲烷有三种异构体:2,2'-二羟苯基甲烷;2,4'-二羟苯基甲烷和4,4'-二羟苯基甲烷。三种异构体的比例与反应介质的pH有关,在酸性反应介质中,后两种异构体为主要产物。

上述三种异构体与甲醛进行加成反应,生成的羟甲基再与苯酚进行缩合反应,如此反复下生成酚醛树脂低聚物。在合成热塑性酚醛树脂时,苯酚的过量限制了树脂相对分子质量的增大,平均每个分子约含有5~6个苯环,不存在没有反应的羟甲基,即使长期加热也仅能熔化而不会固化,故称为热塑性酚醛树脂。因为苯酚的3个官能团没有全部反应,与六次甲基四胺和多聚甲醛受热时即能转变为热固性酚醛树脂。

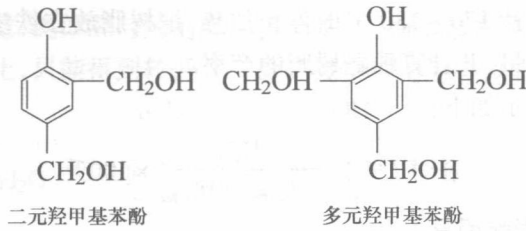
3. 合成反应

酚醛树脂的合成反应分为两步,首先是苯酚与甲醛的加成反应,随后是缩合及缩聚反应。

1) 加成反应

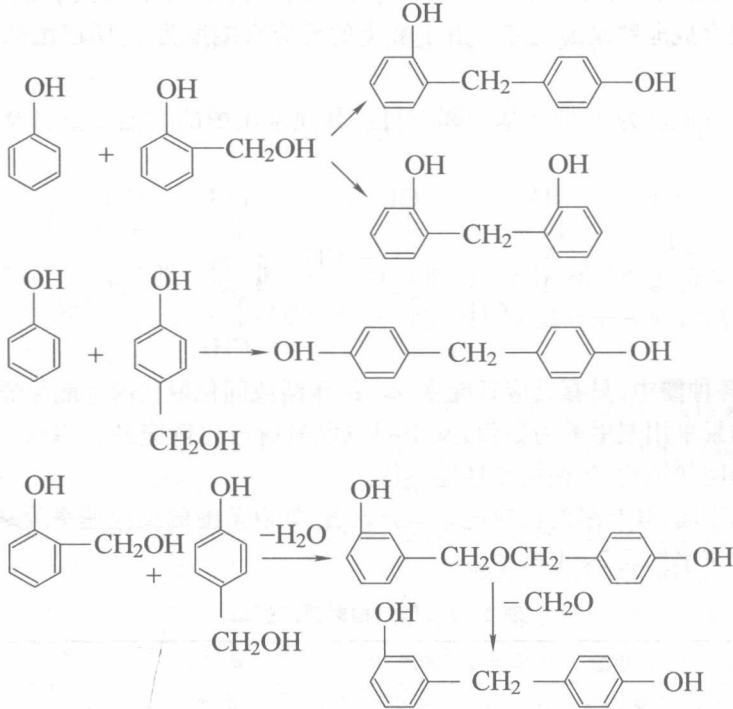


在适当条件下,一元羟甲基苯酚继续进行加成反应,可生成二元及多元羟甲基苯酚:



2) 缩合及缩聚反应

缩合及缩聚反应随反应条件的不同可以发生在羟甲基苯酚与苯酚分子之间,也可发生在各个羟甲基苯酚分子之间,包括:



分子量在 1 000 以下,可加热熔融,可溶于丙酮、酒精或碱性溶液中。

三、实验仪器及试剂

试剂:甲醛(30%水溶液)、苯酚、浓盐酸、蒸馏水。

仪器:酒精灯、铁架台、三口烧瓶(250 mL)、温度计(200 ℃)、石棉网、铁皮(5 cm × 5 cm)、玻璃棒、洗瓶、烧杯(500 mL)、pH 试纸、表面皿、电子分析天平(精确度 0.000 1g)、称量纸。

四、实验步骤

称取苯酚 40 g 及 30% 的甲醛溶液 33 g 投入 250 mL 的三口烧瓶中完全混合,再向苯酚甲醛的反应体系中加入 0.5 mL 盐酸,然后用铁架台固定好放在烧杯内水浴加热,反应温度保持在(60 ± 2) ℃,反应 3 h 后,将三口烧瓶内所有物料倒入蒸发器中,冷却至室温后倒掉上层水,将下层缩聚物用洗瓶洗涤 3 到 5 次,直到缩聚物呈中性为止(取一张 pH 试纸放在表面皿上,然后用玻璃棒蘸取适量淋洗液,滴到试纸上,将色值与比色卡对照至中性色即可)。然后用小火加热,以除去水及未反应的苯酚等挥发成分。挥发完毕后泡沫会消失,而且树脂

表面变得光滑。当温度达 170 ~ 180 °C 时停止加热,把树脂放在铁皮上使其冷却,将冷却好的树脂放在称量纸上称量,并计算酚醛树脂的产率。

酚醛树脂的产率表示如下:

$$\text{产率}(\%) = \frac{M_{\text{树脂}}}{M_{\text{苯酚}} + M_{\text{甲醛}}} \times 100\%$$

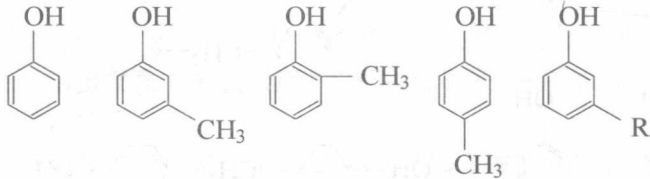
五、酚醛树脂合成影响因素

1. 原料的化学结构

根据高分子化合物合成的基本原理,只有原料的反应官能度为 2 时才能形成线型大分子,而若要形成支链以及体型(网状)结构高分子,原料的官能度必须大于 2。

酚醛树脂的合成原料是酚与醛。由于醛类的反应官能度为 2,所以酚的官能度就起了决定性作用。

苯酚的反应官能度为 3,即羟基的邻、对位,其他常用酚的官能度数目及它们的活化点表示如下:



显然,以上各种酚中,只有反应官能度为 3 的苯酚或间位取代酚才能与醛类反应获得交联网状结构。如果采用混甲酚为原料,其中间位甲酚所占比例应高于 40%,否则难以形成足够交联密度的网状结构,致使树脂性能不佳。

酚上取代基不同,其与醛的反应速率差异显著,如以苯酚的反应速率为基准,设为 1,其他酚的相对反应速率如表 2-1 所示。

表 2-1 酚的相对反应速率

3,5-二甲酚	间甲酚	苯酚	对甲酚	邻甲酚
7.75	2.88	1	0.35	0.26

醛类中,甲醛具有很高的反应活性,其在酸或碱的水溶液中极易形成甲二醇,并很快达到如下平衡:



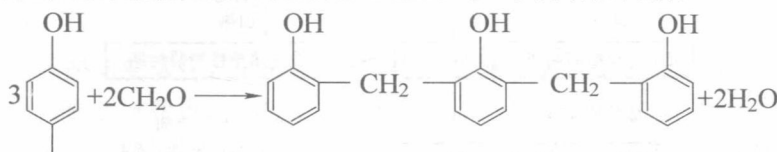
甲二醇是实际的活性双官能团单体。另外一种常用的醛是糠醛,由于其取代基远大于甲醛的 -CH₂,所以与酚的反应速率比甲醛慢。但糠醛的呋喃基中含有双键,具有多种反应活性,其所制酚醛树脂仍具有很好的交联固化特性。

2. 酚与醛的摩尔比

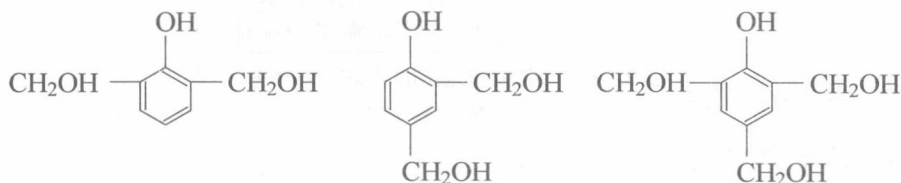
酚醛树脂是酚类与醛类反应合成的产物,所以两者必须有适当的摩尔比,任何一种原料极大的过量,都不可能生成酚醛树脂。

当反应采取酚与醛的摩尔比为 1:1 时,理想状态下,应可生成线型结构的酚醛树脂,但因没有更多的甲醛分子,苯酚的 3 个反应活化点并没有充分起作用,故而不能形成交联网状结构的酚醛树脂。

若反应采取酚稍过量,例如醛与酚的摩尔比为 2:3,则不能产生足够的羟甲基,缩聚反应达到一定阶段就会停止,只能得到较低分子量的线型结构酚醛树脂:



与上相反,若反应采取醛过量,即两者摩尔比大于 1,则反应初期的加成反应,易于形成二元及多元羟甲基苯酚:



二元羟甲基苯酚

多元羟甲基苯酚

只有醛过量达到一定水平,能够保证生成较多量的三羟甲基苯酚的情况下,反应初期才能有一定支链结构的大分子,也才有可能继续进行交联反应最终形成网状结构。

3. 反应介质的酸、碱性

实践得知,当甲醛水溶液(37%~40%)与等体积的苯酚混合后,其体系 pH 为 3.0~3.1,即使加热至沸腾,亦难以发生反应。若在上述混合物系内另加入酸或碱,使 pH 小于 3 或大于 3.1,则在稍加热的条件下,就可发生一定的反应。

人们根据研究和多年实践,普遍认为酚醛树脂合成的介质 pH 有两个比较适用的范围,即 $\text{pH} < 3$ 和 $\text{pH} = 7 \sim 11$ 。当 $\text{pH} < 3$ 时,反应介质呈强酸性,这时酚醛树脂合成的第二步缩合反应速率远高于其第一步加成反应速率,因而更有利于形成线型结构大分子;当 $\text{pH} = 7 \sim 11$ 时,反应介质呈强碱性,与前述情况相反,酚醛树脂合成的第一步产物(一元羟甲基苯酚)继续进行加成反应生成二元及多元羟甲基苯酚的速率都远比一元羟甲基苯酚生成的速率快,也比一元羟甲基苯酚继续反应速率快,所以更有利于生成二元及多元羟甲基苯酚,它们经缩聚反应就会形成带支链的树脂分子,不加控制情况下甚至会深度反应,形成交联的网状结构,并失去熔融流动性和可加工性。

4. 生产操作方法

生产预定结构和性能的酚醛树脂,还应注意生产操作方法的影响,诸如原料和催化剂投入反应釜的时间差,各反应阶段温度、时间控制的调配,脱水干燥的方法、速度等都会影响酚醛树脂产品的相对分子质量及其分布,当然也就影响到树脂的稳定性(保存期)和工艺性能。以上影响因素就使得酚醛树脂的生产可以按两条具有显著差异的工艺路线来生产,即通称为热塑性树脂(又称二步法树脂、线型树脂、Novolak 树脂)路线和热固性树脂(又称一步法树脂、甲阶(或 A 阶)树脂、Resole 树脂)路线,现将该两条工艺路线汇总示意于图 2-1 中。

Resole 型树脂三个阶段可分别描述为以下内容。

(1) 甲阶(或 A 阶)树脂——可溶解于乙醇、丙酮及碱的水溶液中,加热及加酸可促进其