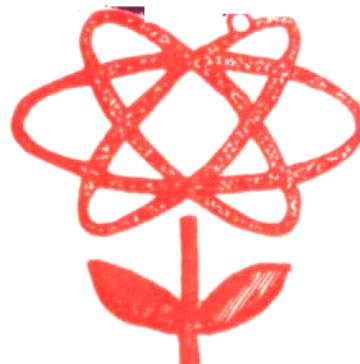


优秀科技论文汇编

1980年度



广州市科学技术协会

前　　言

为活跃和推动学术交流活动，以促进科技事业的发展，广州市科学技术协会经第三次代表大会决定，从1980年起设置科技论文奖，每年评选一次。

在广大科技工作者的大力支持下，1980年的论文评选工作顺利结束。评选出科技论文396篇，其中一等奖2篇，二等奖27篇，三等奖167篇，四等奖200篇。

为便于交流，现将荣获1980年度的优秀科技论文（一等奖、二等奖）29篇汇编成册。

在论文汇编过程中，得到了论文作者和有关单位的支持和帮助，在此谨表示感谢。

望今后继续加强学术交流，为促进和繁荣科技事业发展贡献力量。

目 录

- (1) 轧槽管传热与流体阻力的研究
市化工学会 华南工学院化学工程所 邓颂九、谭盈科等
- (2) 高聚物摩擦材料摩擦后表层的结构变化
市橡胶学会 华南工学院有机系橡胶教研室 龚克成、王 涛、杜莲珍
- (3) 顺丁胶——线型酚醛——石棉系统在热空气中的结构变化
市橡胶学会 华南工学院有机系橡胶教研室 龚克成、郑永昌
- (4) 高能电池锌粉的研究
市金属学会 广州市冶金研究所 朱火坤、陈锦琪、钟秀隆等
- (5) 黄牛杂交改良培育广州黑白花奶牛
市畜牧兽医学会 广州市奶牛公司 郭荣亮 广州畜牧场 吴辉轮
- (6) 人血清结合珠蛋白醋酸纤维薄膜电泳的应用和影响因素的探讨
市医学会 市一医院检验科 冯泰宝 汤兆熊
- (7) 应用简易的血小板第3因子释放试验测定抗血小板抗体初步观察
市医学会 市一医院检验科 陈 蕃
- (8) 应用选择性阻断入肝血流法行肝叶切除术
市医学会 市一医院 粟尚农
- (9) 广州市的环境氟水平及人体摄入量的调查 ——兼对广州市自来水氟化的一些意见
市医学会 市卫生防疫站氟小组
- (10) 环境化学污染物致突、致癌作用的研究
市医学会 广州医学院 杜应秀、陈家莹、吴中亮、冯健威、林丽白、陈国强
- (11) 热原检查新方法研究
市药学会 广州市药检所 方少波、陈 楷、劳瑞珍
- (12) 可控硅无逻辑无环流可逆调速系统的研究
市自动化学会 华南工学院电力系工业自动化教研室 徐克祥等
- (13) 会话型数控线切割机自动编程系统
市自动化学会 中山大学数学系 朱思铭、伍咏棠
- (14) 小型轧机轧辊固定调整装置
市金属学会 广州钢铁厂 邓植培、郑庆湖
- (15) 复相耐酸不锈钢试验研究与生产应用
市金属学会 广州重型机器厂 俞育宏
- (16) 碳纤维——热塑性树脂复合材料结构和性能的研究
市塑料学会 中山大学高分子研究所 曾汉民、罗胜陶

- (17) 利用电解食盐生产次氯酸钠装置处理医院污水的研究
市环保学会 中国人民解放军157医院净水研究组 席烈荣、蔡建宇、刘汉昌、曾祥瑞、谢先春
- (18) 芽孢杆菌抗药性质粒PCJ3的分离及分子特性的研究
市微生物学会 中山大学、暨南大学、市微生物研究所：周桢林、陈家平、温晋、刘飞鹏、周进、左立人
- (19) Z303型编制机编织“特殊组织”的实践与探讨
市纺织学会 广州针织厂 古和基
- (20) 托普索径向氨合成塔气体均匀设计的原理和方法
市化工学会 华南工学院化机系 陈国理
- (21) 多层式高压容器超压处理试验研究
市化工学会 华南工学院化机系 陈国理 赖仁芳等
- (22) 热风输送式干燥器
市化工学会 广州涂料化工厂 袁乃强
- (23) 液相法生产锰酸钾
市化工学会 广州红卫电化厂 胡日勤
- (24) 用低纯度黄金作为“参考点”通过“熔线法”对热电偶进行检定
市计量学会 华南工学院材料科学研究所 余仲奎、李杨宗
- (25) 双频激光准直自动测量
市计量学会 广州机床研究所 黄启达
- (26) 磁力探伤检验中，磁化电流值确定的探讨
市计量学会 市工检所 李业样
- (27) 钇基重稀土蠕虫状石墨铸铁柴油机缸盖的试制
市机电学会 华南工学院机械系 邓锡俊 华南工学院铸造教研组 周应楠
市柴油机厂锻冶科 邓九、邓克连
- (28) 10mm载重卡车后桥壳冷压技术
市机电学会 广州汽车厂技术科 王正中、邝福庆
- (29) 不锈钢及铜合金的切割新技术
市机电学会 华南工学院焊接教研室 梅福欣、伍月华、李志明、卢桂全

轧槽管传热与流体阻力的研究

华南工学院化工热过程研究室*

在对21种不同结构的轧槽管采用蒸汽加热管内空气，筛选对比实验的基础上，再用蒸汽加热管内水进行传热试验，对12种管型测定了传热性能与流体阻力。对影响轧槽管传热与流阻性能的主要因素进行了分析，认为具有合适的 P/D_i 及 e/D_i 的横槽纹管与单头螺旋槽管性能较为优越。

一、前言

近年来为了新能源的开发、余热的利用和海水淡化等生产部门的需要，以及制造技术上的进步，使强化传热元件方面的工作有了较快的发展。在圆管壁上轧出螺旋槽或横纹槽来强化传热是其中的一种形式。近十多年来已有许多有关这类轧槽管的传热、流体阻力和应用方面的报告⁽¹⁻¹¹⁾。许多工作中对槽深比(e/D_i)，槽距比(P/D_i)进行了研究，提出了采用的范围。本实验目的是在这范围内再比较细致地测定槽深、槽距、螺纹头数与结构形式等对传热和流体阻力的影响，以探索在不同传热情况下最优槽纹参数。

本实验共用了21种不同形式的轧槽管进行了空气对蒸汽的传热和流体阻力试验⁽¹⁰⁾，在此基础上又选出十二种管子进行了水对蒸汽传热与流体阻力试验，并对试验结果进行了比较和分析。

二、实验装置

本实验装置(图1)主要由套管冷凝器6、转子流量计1、离心水泵12和温度计2、5、11等组成。

试验用黄铜管7装于套管6内，试验管总长1400毫米，有效传热长度

1200毫米，管径 $\phi 20 \times 1$ 。在试验管前面加了一段长600毫米的同规格的导流管3。导流管的作用是为了消除进口端对试验的影响。

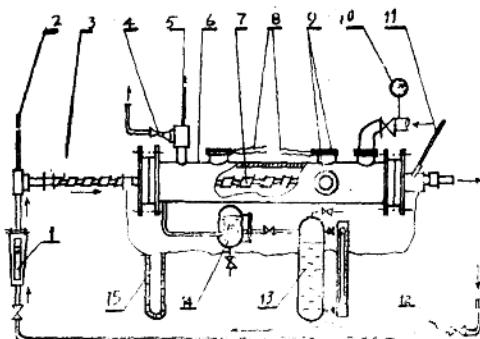


图1 轧槽管(水—蒸汽)传热实验台

- | | | |
|-----------|---------|---------|
| 1—转子流量计； | 2—温度计； | 3—导流管； |
| 4—排气阀； | 5—温度计； | 6—蒸夹套； |
| 7—试验管； | 8—热电偶； | 9—视镜； |
| 10—压力计； | 11—温度计； | 12—水泵； |
| 13—冷凝液量罐； | 14—蒸汽阱； | 15—压差计。 |

*执笔者：邓颂九、谭盈科、庄礼贤、崔乃瑛和叶国兴等同志。

为了测取管内外的给热系数，每根试验管的外壁装有两对热电偶，埋设于距有效传热长度两端点约400毫米处，位于管子中间的同一水平面上，以测取平均凝液厚度处的壁面温度。

加热蒸汽在管外冷凝并控制在109°C。冷却水流过管内，实验时改变水的流量来测定不同工况时水的进口温度、壁面温度及换热管的压力降，在一定流量下，如果冷却水出口温度不随时间而变，即表示过程已达到稳定，便可测取数据。

试验管及导流段均可拆卸，以便更换不同的管型。

试验管的基本结构尺寸及部分管子外形见图2及图3。

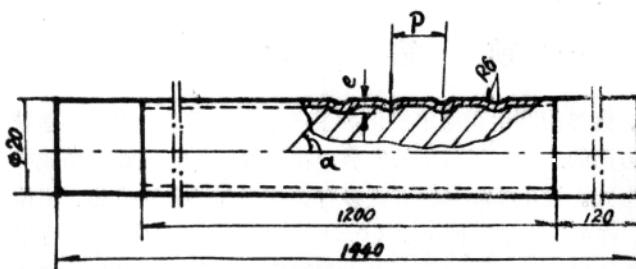


图2 试验管的基本尺寸和可变参数

p—槽距； e—螺旋槽深度；
n—螺旋头数(图中未标出)； α—螺纹夹角

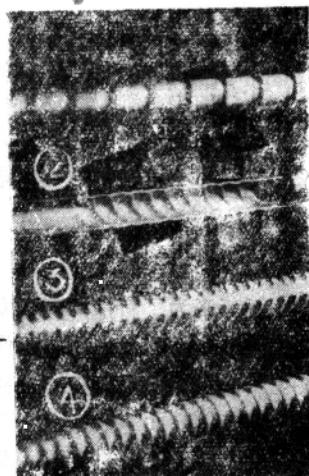


图3 几种轧槽管的外形

①单头连续式；②三头连续式；
③三头间断式；④横纹式

三、实验结果

用蒸汽加热管内空气的实验结果见表1。

为了验证实验数据的可靠性，将用光管做的试验数据与通用的理论公式进行了比较，在图5与图6中可以看出光管的摩擦因子与式(1)很相符合：

$$f_s = 0.046 \cdot Re^{-0.2} \quad (1)$$

光管的J因子与式(2)相符合：

$$J_s = St \cdot Pr^{0.8} \quad (2)$$

式(2)来源于Dittus-Boelter公式

$$Nu_s = 0.023 \cdot Re^{0.8} \cdot Pr^{0.4} \quad (3)$$

从式(1)、(2)、(3)可以看出：

$$J_s = f_s / 2 \quad (4)$$

管外冷凝给热系数比用Nusselt公式计算的数值高30~70%，这可能是由于冷凝液膜中存在的湍流所引起。光滑管的管内、管外给热系数均按管壁上安装的热电偶测出的壁温平均值来计算。

根据平均壁温计算的管外冷凝给热系数，对管号4、6、20轧槽管，其值为按Nusselt公式算出1.5倍，但对管号1轧槽管则较理论值为低，对管号7轧槽管较理论值高出很多。

表 1 空气—蒸气实验管规格及性能

管号	管子规格						$Re = 2 \sim 3.4 \times 10^4$		附注
	头数	螺距, P 毫米	槽深, e 毫米	e/D ₁	P/D ₁	螺形	h _r /h ₁	$\Delta P_r/\Delta P_1$	
1	3	8	0.8	0.044	0.44	连续形	1.67~1.68	3.26~3.42	
2	3	12	0.8	0.044	0.667	连续形	1.53~1.64	2.24~2.40	
3	3	20	0.8	0.044	1.11	连续形	1.26~1.37	1.69~1.73	
4	3	8	0.6	0.033	0.44	连续形	1.64~1.68	2.57~2.60	
5	3	8	0.4	0.022	0.44	连续形	1.42~1.44	1.65~1.68	
6	1	24	0.8	0.044	1.33	连续形	1.53~1.65	2.01~2.09	
7	1	24	0.6	0.033	1.33	连续形	—	—	见表 2
8	1	24	0.4	0.022	1.33	连续形	1.43~1.46	1.58~1.68	见表 2
9	1	8	0.8	0.044	0.44	连续形	—	—	
10	1	8	0.6	0.033	0.44	连续形	—	—	
11	1	24	0.4	0.022	1.33	间断形	1.21~1.30	1.23~1.29	
12	1	16	0.4	0.022	0.89	间断形	1.28~1.37	1.43~1.52	48毫米螺旋 48毫米光管
13	1	8	0.4	0.022	0.44	间断形	1.46~1.52	1.75~1.81	32毫米螺旋 32毫米光管
14	1	4.5	0.4	0.022	0.25	间断形	1.44~1.47	1.83~2.00	32毫米螺旋 32毫米光管
15	1	24	0.6	0.033	1.33	间断形	1.31~1.43	1.40~1.47	36毫米螺旋 36毫米光管
16	3	8	0.6	0.033	0.44	间断形	1.53~1.55	2.11~2.18	螺相距 120°, 间开
17	1	24	0.8	0.044	1.33	间断形	1.41~1.45	1.93~1.98	螺相距 120°, 间开
18	3	8	0.8	0.044	0.44	间断形	1.65~1.68	2.78~2.98	螺纹相距 120°, 间开
19	1	24	0.8	0.044	1.33	间断形	1.27~1.35	1.45~1.44	螺纹相距 120°, 间开
20		9	0.54	0.030	0.50	横纹管	1.69~1.73	2.19~2.30	横纹管
21		8	0.40	0.022	0.44	横纹管	1.32~1.34	1.53~1.58	32毫米横纹 32毫米光管

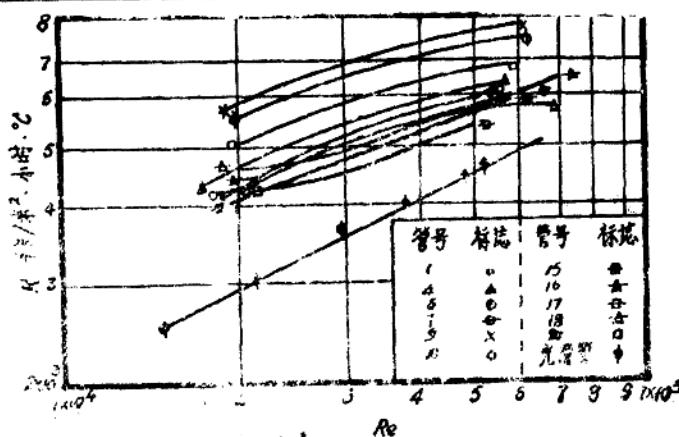


图 4 螺旋槽管的总传热系数与雷诺数关系

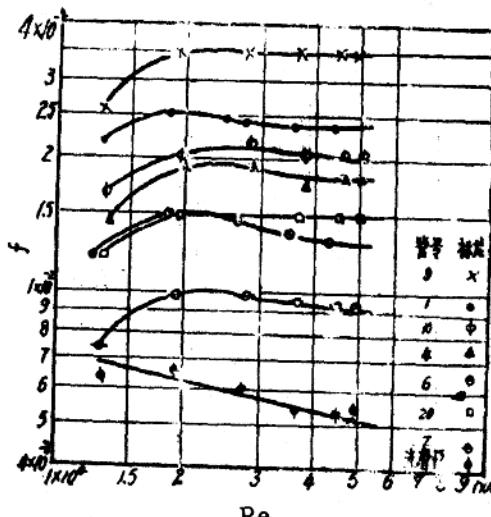


图 5 一些实验管的摩擦因子

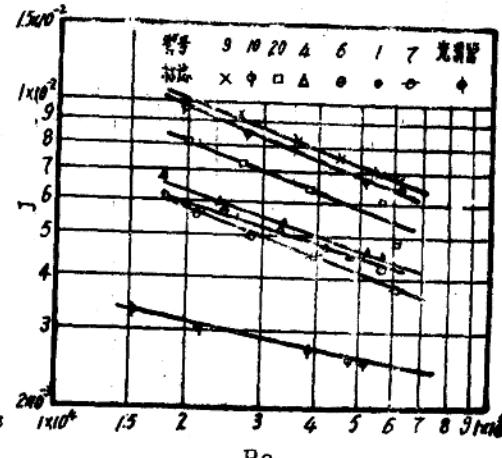


图 6 一些实验管的传热 J 因子

表 2 水-蒸汽实验管规格及实验结果($Re \approx 40,000$)

管号	P/D _i	a	e/D _i	K _t /K ₁	h _t /h ₁	ΔP _t /ΔP ₁	m ^{**}	头数n	附注
1	0.44	67	0.0444	1.402	1.96	5.00	2.14	3	
4	0.44	67	0.0333	1.415	1.96	3.00	1.64	3	
6	1.33	67	0.0444	1.367	1.89	2.40	1.38	1	
7	1.33	67	0.0333	1.340	1.74	1.74	1.00	1	
9	0.44	81.95	0.0444	1.756	3.08	6.27	1.64	1	
10	0.44	81.95	0.0333	1.659	2.94	3.71	1.22	1	
20	0.50	90	0.0300	1.527	2.46	2.71	1.11	—	横纹管
Kalinin*	0.50	90	0.0300	—	2.25	2.80	1.27	—	文献 [6]
RM-41	1.07	36.33	0.0883	1.755	1.23	2.27	3.94	4	文献 [4]
S-14	1.98	21.64	0.0634	1.544	1.12	1.32	2.52	4	文献 [4]
S-13	1.37	29.75	0.0626	1.541	1.20	1.50	2.19	4	文献 [4]
S-17	0.38	54.50	0.0667	1.988	2.21	6.97	2.45	4	文献 [4]
S-43	0.48	59.70	0.0271	1.399	1.56	2.0	1.62	4	文献 [4]

* 按文献[6]中公式算出。

** m 的定义见式(5)。

可能是由于管壁测温点位置的不完全相同而导致的误差，为了对不同形式的轧槽管在同一基础上进行比较，对管外冷凝给热系数均取接 Nusselt 式计算值的 1.5 倍来求取管内给热系数。这样处理也会带来一些误差，但估计与实际情况不会相差很远。

四、实验数据的比较和分析

表 2 中 m 值代表的意义由下式表示。

$$\left(\frac{\Delta P_t}{\Delta P_1}\right) = \left(\frac{h_t}{h_1}\right)^m \quad (5)$$

由此式可以看出，m 值愈大，在相同的管内传热强化倍数下，流体阻力损失愈大。

换句话说，性能优越的管子应当是有较小的m值和较高的 h_r/h_s 比值，因此分析影响m值大小的因素，对优选轧槽管的结构参数具有一定的意义。

表2中所列管内给热系数 h_r 值，大都是从总传热系数间接推算出来，不一定很准确，因而计算出的m值也不一定很准确。但从影响m因数的定性分析中可以得出一些倾向性的规律。

Newson⁽¹⁾根据流体在管内完全按螺旋槽形状旋转前进的观点，提出：

$$\frac{Nu_r}{Nu_s} = \left(1 + \frac{1}{H_k^2} \right)^{0.4} \quad (6)$$

$$\frac{f_r}{f_s} = \frac{\Delta P_r}{\Delta P_s} = \left(1 + \frac{1}{H_k^2} \right)^{1.58} \quad (7)$$

式中 $H_k = H/\pi D$ ， h_r/h_s 与 $\Delta P_r/\Delta P_s$ 是在同样流速和平均温度下，轧槽管与光管管内流体压力降 ΔP 和给热系数 h 的比值，由式(6)与式(7)可得到：

$$\frac{\Delta P_r}{\Delta P_s} = \left(\frac{h_r}{h_s} \right)^{1.58/0.4} = \left(\frac{h_r}{h_s} \right)^{3.45} \quad (8)$$

式(8)指出如果为纯螺旋流，m值为3.45，表2管号RM-41的m值为3.94，这可能是该管槽深比比较大而螺旋夹角比较小，流体在管中基本上顺螺旋槽运动。如果管内传热热阻是主要的，而压降又不容许太大的话，则不宜选用这种管型。

对管内具有有规则的 $\alpha = 90^\circ$ 的肋纹或横纹槽的管子，Webb⁽¹¹⁾和Han⁽¹²⁾假定它们的作用与管壁粗糙度相同，从而找出摩擦因子和Stanton准数的关联式为：

$$Re^+ = \left(-\frac{2}{f} \right)^{\frac{1}{2}} + 2.5 \ln \left(\frac{2e}{D_i} \right) + 3.75 \quad (9)$$

$$St = f / [(He^+ - Re^+) (2f)^{\frac{1}{2}} + 2] \quad (10)$$

式中的 Re^+ 称为粗糙度函数， He^+ 称为传热函数。对不同型式管子的粗糙度函数 Re^+ 要由实验来定。Webb等⁽¹¹⁾对具有规则肋纹管内湍流的粗糙度函数表示成 P/e 的函数

$$Re^+ = 0.95(P/e)^{0.53} \quad (11)$$

而传热函数为：

$$He^+ = 1.5(e^+)^{0.28}(Pr)^{0.57} \quad (12)$$

式中 e^+ 为粗糙度雷诺数

$$e^+ = (e/D_i) Re (f/2)^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

Han等⁽¹²⁾根据流体流过两平板间通道的实验，对(11)式及(12)式提出修正为：

$$Re^+ = \frac{5.4 \left(\frac{e^+}{35} \right)^m}{\left(\frac{10}{P} \right)^n \left(\frac{\phi}{90} \right)^{0.32} \left(\frac{a}{45} \right)^{0.5}} \quad (14)$$

$$He^+ = 10.48(e^+/35)^i (a/45)^j \quad (15)$$

式中 ϕ 为肋纹形状角， a 为肋纹对管轴线的倾斜角，对于矩形肋 $\phi = 90^\circ$ ，对于横纹肋 $a = 0^\circ$ 。

当 $P/e \geq 10$, $e^+ \geq 35$, $c/D_i < 0.12$ 时:

$$Re^+ = 0.97 (P/e)^{0.53} \quad (16)$$

$$He^+ = 7.32 (e^+/35)^{0.28} \quad (17)$$

当 $P/e \leq 10$, $e^+ \leq 35$

$$Re^+ = 4.45 (P/e)^{-0.13} \quad (18)$$

$$He^+ = 7.32 \quad (19)$$

由公式 (14) ~ (19) 可以看出, He^+ 与 Re^+ 的大小与 P/e , e^+ , c 及 ϕ 等值有关。如果粗糙度很小, 即 e^+ 很小, 管子接近光滑管, 此时 $(He^+ - Re^+)$ 值随 e^+ 变化很小, 其本身数值也很小, 则式 (10) 可有近似地写成:

$$St \propto (f)^{1.0} \quad (20)$$

如果 e^+ 值较大, $(He^+ - Re^+) (2f)^{\frac{1}{2}}$ 值也大, 当 $(He^+ - Re^+) (2f)^{\frac{1}{2}} \geq 2$ 时, 则 (10) 式也可近似地写成:

$$St \propto (f)^{\frac{1}{2}} \quad (21)$$

Kolar⁽¹³⁾ 与 Davis⁽¹⁴⁾ 对一般粗糙管也从理论上推导出与公式 (21) 相同的结论。

如果轧槽管管内形成的肋纹主要是起粗糙度的作用, 从式(20)和(21)可以看出, 公式 (5) 中的 m 值将在 1.0 ~ 2.0 之间。

从表 2 可以看出横槽纹管的 m 值比较低, 为 1.11 ~ 1.27, 管号 10 的 $m = 1.22$, 其值也在横槽纹管范围内, 因螺纹与管轴的夹角 $\alpha = 81.95^\circ$, 接近于 90° 。管号 4、S-17 与 S-43 等管型, 由于 α 值较 90° 小很多, 管内产生了旋流, 故 m 值比较大。 α 角越小, 槽越深 (即 e/D_i 值越大), 则旋流得越强, m 值也就越大。从上述讨论可以认为: 槽管的槽纹与管轴交角最好是 90° 或接近 90° 。再适当地择取 P/D_i 及 e/D_i 之值, 将可以获得较好的管内传热与流体力学性能。

从提高管外冷凝给热系数来看, α 角愈接近 90° 愈有利于排除冷凝液。因此 $\alpha = 90^\circ$ 的横槽纹管或 α 角较大的单头螺旋槽纹管对提高管外冷凝给热系数也是有好处的。

对立式冷凝器的情况就不一样了, α 角愈小愈有利于冷凝液的排除, 因此具有多头的螺旋槽纹管 (8 头、16 头或更多) 或纵槽管会更适合些。

原来我们估计螺旋槽管内主要是靠旋流起强化传热的作用, 因此想采用间断式或间歇式螺旋槽来改善其性能。实际上这个措施并未取得预期的效果。这点也从另一方面说明, 对槽深比较浅, α 角比较大管子, 看来旋流并不起主要作用。

如果将表 1 空气试验数据与表 2 水的试验数据进行比较, 可以得出一些看法: 在强化管内气体给热时, 如果管外给热系数很大 (例如水蒸汽冷凝), 此时管内气体热阻起主要作用, 可以选用较深的槽和较高的气速。

如果管中流体为水, 情况就和气体不同。对管号 1、4、9、10、等几种管子试验数据表明, 当管内水速超过 1.86 米/秒时, 管内水侧给热系数已接近或超过管外冷凝给热系数。当水速继续上升时, 由于管外冷凝速度增加, 冷凝液膜增厚, 故总传热系数增加很小或略有下降。这说明在轧槽管中用过大液流速度是没有益处的。Beck II⁽⁹⁾ 的试验也说明了一点。

从空气和水的两种试验来看，轧槽管槽形的最佳参数应为 $e/D_i = 0.03 \sim 0.04$ 及 $P/D_i = 0.4 \sim 0.5$ 的单头螺旋槽管或横槽纹管，其传热与流体力学性能较好。

五、实验结果的关联

已有很多人对轧槽管与有规则的肋纹粗糙管实验数据进行了关联^(4, 6, 7, 11, 12, 15)，我们采用了 Webb 的方法来关联实验数据。由于槽形的不同，对(11)与(12)式作了一些修改，得出：

$$Re^+ = 1.86(P/e)^{0.53}(a/90)^{0.5} \quad (22)$$

$$He^+ = 22.77(e^+/35)^{0.28}(a/90)^{-0.5} \quad (23)$$

根据(22)与(23)式再加上(9)与(10)式便可以算出摩擦因子 f 与 Stanton 准数，兹将对管号 6、7、9、10、20 等管型计算值与实验值的比较列于表 3。对摩擦因子的最大误差为 19.4%，St 数为 22.3%，除少数几个点外计算值与实验值大部分是相符的

表 3 计算值与实验的比较

管号	摩擦因子, f				Stanton 数 ($St \times 10^3$)						
	实 验 值		误 差 %		Re = 40000			Re = 25000			
	计算值	Re = 2000	Re = 40000	Re = 25000	Re = 40000	计算值	实验值	误差 %	计算值	实验值	误差 %
6	0.0146	0.0146	0.0132	0	- 9.6	2.031	1.947	- 3.9	2.298	2.251	- 2.1
7	0.0102	0.010	0.0095	- 2.0	- 7.0	1.882	1.801	- 4.3	2.123	2.150	+ 1.3
9	0.0289	0.0345	0.0345	+ 19.4	+ 19.4	2.869	3.172	+ 10.6	3.247	3.772	+ 16.2
10	0.0199	0.022	0.0204	+ 10.5	+ 2.5	2.646	3.042	+ 14.7	2.985	3.650	+ 22.3
20	0.0150	0.0149	0.0149	- 0.7	- 0.7	2.535	2.535	0	2.853	3.001	+ 5.2

六、结 论

1. 对产生同样的管内强化传热的效果，沿螺旋槽的旋转流动较管壁粗糙度摩擦损耗要大很多，横槽纹管或 α 角接近 90° 的单头螺旋槽纹管可使旋流减到最小程度。这种形式的轧槽管对管内对流给热的强化（湍流区）效果较好。

2. 根据我们的实验结果，横槽纹管和单头螺旋槽纹管槽形的最佳参数范围为：
 $e/D_i = 0.03 \sim 0.04$, $P/D_i = 0.4 \sim 0.5$ 。在此范围内具有较好的传热与流体力学性能。

3. 如果管内流体是气体，总传热系数将随气速的增加而增加，如果管内流体是液体总传热系数随流速增加到一定程度，再增加流速反而会下降。不论气体或液体，增加流速都受工艺条件及管内允许压降的限制。

符 号 说 明

D_i —— 管子内径

e —— 槽深

e^+ 粗糙度雷诺数，见式(13)

f ——摩擦因子
 H ——导程，管子螺旋每转 360° 的轴向长度
 $H = H/\pi D_i$
 h_r, h_s ——分别代表轧槽管与光滑管管内给热系数
 J ——传热 J 因子，见式(2)
 m ——指数，见式(5)
 n ——螺旋槽纹头数
 P ——螺距
 ΔP ——管内流体压降
 α ——槽与管轴间夹角
 ϕ ——肋纹形状角
 He^+ ——传热函数
 Re^+ ——粗糙度函数

参 考 文 献

- [1] Lawson, C. G., et al., ANS Transactions, 9, [2], 565 (1966).
- [2] Kidd, G. J., J. Heat Transfer, 92, 513 (1970).
- [3] Withers, J. G., Young, E. H., Power Engineering, June, p. 44 (1971).
- [4] Newson, I. H., Hodgson, T. K., "The 4th International Symposium on Fresh Water from the Sea", Vol. 1, p. 69 (1973).
- [5] Migai, V. K., Bystrov, P. G., Heat Transfer Soviet Research. 6. [3], 149 (1974).
- [6] Kalinin, E. K., "Heat Exchangers, Design and Theory Source Book", Edited by N. H. Afgan, and E. U. Schlunder, p. 177, McGraw-Hill Co., 1974.
- [7] 吉富英明、大场有马、有马芳雄, 火力原子力发电, 27 [2], 75 (1976).
- [8] Newson, I. H., "The 5th International Symposium on Fresh Water from the Sea", Vol. 2, p. 107, 1976.
- [9] Beck I., A. C., "A Test Facility to Measure Heat Transfer Performance of Advanced Condenser Tubes", AD. A 035838, Dec. 1976.
- [10] Rohsenow W. M., "Handbook of Heat Transfer", McGraw-Hill Co., p. 7-33, 1973.
- [11] Webb, R. L., Eckert, E. R. G., Goldstein, R. J., Intern. J. Heat Mass Transfer, 14 601 (1971).
- [12] Han, J. C., Glicksman, L. R., Rohsenow. W. M., Intern. J. Heat Mass Transfer, 21, 1143 (1978).
- [13] Kolar, V., ibid, 8, 639 (1965).
- [14] Davies, J. T., "Turbulence Phenomena", p. 146, Academic Press, 1972.
- [15] Wassel, A. T. and Mills, A. F., J. Heat Transfer, Trans. ASME, 101, 469 (1979).
- [16] 谭盈科、庄礼贤, "螺旋槽管的筛选实验", 华南工学院学报, 7, [2], 139~149 (1979).

STRUCTURE CHANGES OF SURFACE LAYER OF POLYMER FRICTION MATERIALS AFTER FRICTION

GONG KE-CHENG WANG TAO DU LIAN-ZONG

(SOUTH CHINA INSTITUTE OF TECHNOLOGY)

ABSTRACTS

We have shown in this paper that structure changes of surface layer of rubber (cis-BR, NBR and its blends) - asbestos-, rubber-phenolic resin-asbestos and phenolic resin-asbestos-systems after sliding friction at elevated temperature, in comparison with internal layer of friction samples and samples before friction have been studied using infrared spectroscopy, TGA and DTA.

Analyses have allowed, oxidation in rubber-asbestos systems was negligible while in phenolic resin-asbestos systems was appreciable; thermal crosslinking and cyclization in surface layer of rubber-asbestos and rubber-phenolic resin-asbestos systems after friction were observed, indicating that chemical structure changes such as $-CH=CH-$ monomeric units and/or $-C\equiv N$ groups decreased, cyclic structures and conjugated double bonds increased and no isomerization occurred; polybutadiene-phenolic resin inter-reaction in surface layer of polybutadiene - phenolic resin-asbestos and BR/NBR-phenolic resin-asbestos systems after sliding friction was observed.

A relationship between above structure changes in surface layer after friction and stability of frictional behaviour was discussed.

高聚物摩擦材料摩擦后 表面层的结构变化

龚克成 王 涛 杜莲珍

(华南工学院)

摘要

本文用红外吸收光谱、热重分析(TGA)及差热分析(DTA)测定了橡胶(*cis*-BR、NBR及其并用)一石棉、橡胶—酚醛—石棉以及酚醛—石棉摩擦材料高温摩擦后表面层的结构变化，并与摩擦试样内层和摩擦前试样进行了对比。实验确定：在与铸铁滑动摩擦后表面层中，橡胶—石棉系统的氧化反应很小，酚醛—石棉系统的氧化反应和降解速度都较橡胶

—石棉系统的大。在有顺丁胶或丁腈胶系统摩擦后的表面层中， $-\text{CH}=\text{CH}-$ 链节或 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 明显减少或消失，增多了共轭双键，生成了环化结构，证明在摩擦后的表面层中发生了热交联和环化，而无异构化。顺丁胶—酚醛—石棉系统摩擦后表面层中发生了顺丁胶与酚醛的相互反应。文中还讨论了上述结构变化与材料摩擦性稳定性的关系。

前 言

耐热抗磨聚合物复合材料的摩擦性能，既决定于摩擦时聚合物基材的物理和化学结构变化，又与填料的性质、形状、尺寸及其对聚合物的胶粘能力等有关。在同一种填料的复合物中，高温摩擦时胶粘基材的结构变化，则是该复合物摩擦性的关键。目前国内外对填充聚合物摩擦时结构变化研究很少，有的只注意了无填料时聚合物的耐热、耐磨性研究^(1,2)。

在石棉—聚合物摩阻材料摩擦时，研究了酚醛作胶粘剂系统的热降解⁽³⁻⁴⁾、降解产物如酚醛的热分解液体残留物降低摩擦系数⁽⁵⁾。近年不少专利⁽⁶⁻⁹⁾及报告⁽¹⁰⁻¹¹⁾，提出了橡胶—树脂—石棉或

橡胶—石棉摩阻材料的优越性，却未见有关该系统性能优越原因的论证；且最近的工作指出^(2,6)：在1200°C下，聚丁二烯—石棉复合物的降解程度和速度，比硼改性酚醛树脂—石棉复合物的大得多。

我们已公布的工作表明^(1,2)：用二烯类橡胶如顺丁胶(*cis*-BR)、丁腈胶(NBR)及其并用，与石棉或酚醛—石棉制成的复合摩阻材料，在310°C以上摩擦系数为0.5左右，且摩擦时稳定；配比恰当时，石棉—聚合物摩阻材料的耐磨性高，且在高温310°C以上比较稳定。为了了解这类材料优越性的内因，本文用红外吸收光谱、热重分析(TGA)、差热分析(DT

* ——高聚物摩擦磨损Ⅰ。1980年4月24日在全国高分子学术会议E组报告。

载Wear of Materials 1981；在1981年3月29日第三次国际材料磨损会议上报告。

A) 进行对比测定，实验研究了橡胶—酚醛—石棉、橡胶—石棉以及酚醛—石棉复合物，在摩擦以后表面层的结构变化，讨论了这些变化与摩擦性能稳定的关系。

实 验

摩阻材料的主要成份（列于表1）和成型工艺如前报^(1,2)所述相同。试样在圆

表1 实验材料的主要成份

No.	1	2	3	4	5
Cis BR	—	50	—	100	12
NBR	100	50	—	—	28
酚醛树脂	—	—	100	50	60
石棉等	450	450	300	450	300

盘滑动摩擦试验台上、摩擦负载为5公斤/厘米²、摩擦滑动速度为7.5米/秒，在摩擦付距摩擦界面~4毫米处测量和控制温度为310°C（实际摩擦界面温度远超过此温度），摩30分钟。

摩擦后的试样表层厚约0.12毫米，变为深褐色，取下此表层进行了红外吸收光谱，TGA、DTA测定，以摩擦试样内层和摩擦前的试样作对比。

红外光谱测定采用日立285光栅型红外吸收光谱仪，试样制备应用了石蜡糊和四氯乙烯两种方法，经过对比，石蜡的主要特征吸收峰(6.85, 7.15, 7.65, 8.25及8.60μ)不干扰测试样品的光谱，故采用。热谱(TGA, DTA)用自记式精密热分析仪(理学型)进行，升温速度为5°C/分，试样重量为5±0.05毫克，在空气中由室温加热至600°C以上。

实 验 结 果

一、红外吸收光谱

石棉—聚合物材料在高温滑动摩擦后

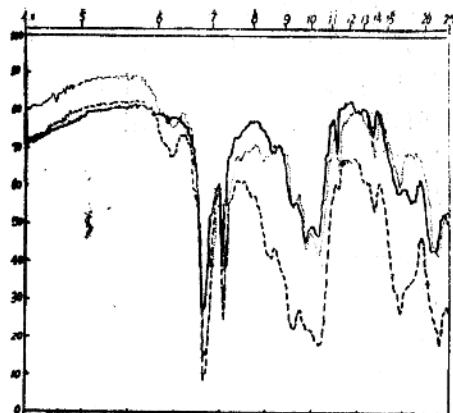


图1 丁腈胶—石棉(1)、顺丁胶—酚醛—石棉(4)和酚醛—石棉系统(3)摩擦后表层的红外吸收光谱。

表面层，和内层的红外吸收光谱都表明：所有试验试样（表1中的No. 1, 2, 3, 4, 5）中表征石棉OH—基团的2.70~2.72μ吸收峰，都基本上未变，表明摩擦后这些层中，石棉基本未变。表征芳烃中的C—H吸收峰(16.4μ)，在酚醛—石棉系统中最宽而长（图1、曲线3）顺丁胶—酚醛—石棉系统次之（曲线4）、在丁腈胶—石棉系统中则变为16.7μ和15.0μ了（图1、曲线1），说明可能是含苯基配剂的反映。

图1的三曲线中22.2~25.3μ表征S—S键，也是基本相近的。除曲线3的9.30~9.40μ比石蜡的约大两倍外，曲线4中约大一倍，曲线1基本一样；13.6~13.9μ则比石蜡的都相应小些。在酚醛—石棉系统（图1、曲线3）中表征反式双键的CH吸收峰10.4μ比有橡胶的都宽（图1曲线1, 4），这与表征RHC=CH中C=C的吸收峰6.25μ宽大相对应。与此相反，有橡胶系统中11.4μ~11.2μ都大于酚醛—石棉系统的11.3吸收峰，而与出现表征R₁R₂C=CH₂的=CH₂吸收峰5.55μ相对应。有橡胶的系统（图1、曲线

1、4) 中, 表征环化结构的 $9.8\sim9.7\mu$ 、 12.6μ 、 及表征 $R_1CH=R_1R_2$ 中 $=CH$ 的 13.0μ , 在酚醛—石棉系统中都不存在, 却在 12.2μ 处出现微小, 但比橡胶有较明显的峰; 在丁腈胶—石棉系统中, 还有 4.5μ 小吸收峰表征 $C\equiv N$ 存在。

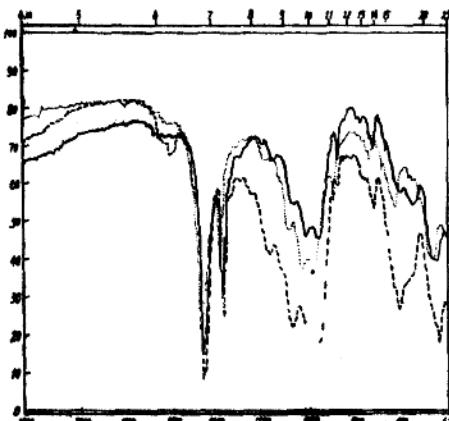


图 2 顺丁胶/丁腈胶—石棉(1) 顺丁胶/丁腈胶—酚醛—石棉(2) 及一酚—石棉(3) 系统摩后红外吸收谱。

图 2 为顺丁胶/丁腈胶—石棉及顺丁胶/丁腈胶—酚醛—石棉系统的红外吸收谱, 除 $13.7\sim13.9\mu$ 峰比石腊的小和相等外, $9.25\sim9.35\mu$ 也和石腊相等和大一倍。 $22\sim26\mu$ 峰也相近; 无酚醛的系统中表征芳烃的 C—H 吸收峰 16.4μ 很小、有橡胶—酚醛系统则大很多, 仅有酚醛的则更宽更长。无酚醛系统中表征金属氧化物的 18.0μ 较宽⁽¹³⁾, 有酚醛系统则很小了。有橡胶系统的 $9.75\sim9.85\mu$ 表征环化结构的峰长, 而仅有酚醛的 9.8μ 则小而平, 与此对应表征双键 CH_2 的 11.3μ 仅有酚醛的也很小, 而有橡胶的 $11.2\sim11.35\mu$ 却较长, 与表征 $R_1R_2C=CH_2$ 的 $=CH_2$ 吸收峰 $5.57\sim5.67\mu$ 相符合; 而吸收峰 $10.3\sim10.4\mu$ 表征反式双键的 CH 较小, 也与吸收峰 $6.15\sim6.25\mu$ 对应, 加有酚醛的都

相应增宽。无酚醛的 4.5μ 吸收峰极小, 加酚醛—橡胶后, $4.47\sim4.78\mu$ 吸收峰表征 $C\equiv N$ 等则很明显。

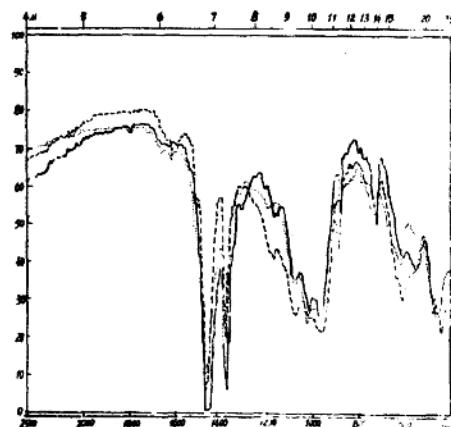


图 3 丁腈胶—石棉(1) 顺丁—酚醛—石棉(2) 及一酚—石棉(3) 系统摩擦试样内层的IR谱。

为了说明图 1、2 示出的摩擦后复合物表面层的红外吸收峰变化程度, 我们又对同一试样未经摩擦的内层材料测定了红外光谱, 虽这些未经摩擦的内层(背面)所受高温与周围介质温度基本相同, 但与摩擦后的表面层所经的温度和摩擦剪切力的条件是不同的, 因而在结构变化上应与摩擦后的表面层有差异。图 3 示出了与图 1 相同系统材料(内层)部分的红外吸收谱, 与图 1 相比可见: 含有橡胶及橡胶—酚醛系统的表征环化的 $9.75\sim9.70\mu$ 和反式双键的 CH 吸收峰 $10.22, 10.35\mu$, $11.2\mu, 11.3\mu$, 都比摩擦后表面层的稍宽或稍长, 但仅有酚醛的却在 10.4μ 吸收峰处减小, $9.85\sim9.9\mu$ 处变平。仅有丁腈胶系统(图 3、曲线 1)在 4.48μ 处表征 $C\equiv N$ 、 5.55μ 处表征 $R_1R_2C=CH_2$ 的 $=CH_2$ 和 12.6μ 及 13.0μ 处小的吸收峰相对应。其他吸收峰与摩擦后表面层的接近(图 1)。

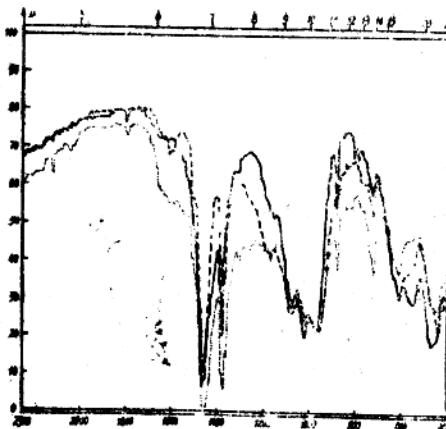


图4 丁腈胶/顺丁胶—石棉(1) 丁腈/顺丁—石棉(2) 顺丁—石棉(3) 系统内层的IR谱。

图4为顺丁胶/丁腈胶—石棉和顺丁胶/丁腈胶—酚醛—石棉系统摩擦试样内层的红外吸收光谱。除 16.4μ 、 18.2μ 、 22.6μ 及 9.25μ 与图2相对应曲线基本相近外，仅有橡胶—石棉系统的 9.80μ 、 10.3μ 、 11.3μ 吸收峰大增加，相对应的 5.55μ 吸收峰也增大（与图2曲线1相比）。同时增加 11.7μ 、 12.4μ 、 12.7μ 小吸收峰；但橡胶—酚醛—石棉系统除有极小的 11.9μ 、 13.0μ 和 9.85μ 、 10.3μ 、 11.3μ 增大不多，与之对应的 5.5μ 也增加不大外， 13.9μ 增大显著，与之对应也出现了较宽的 4.7μ 表征 $\text{—C}=\text{C—}$ 吸收峰， 4.45μ 也较大。

二、热重分析(TGA)

摩擦后材料表层在空气中热重分析(TGA)的结果示于图5。仅有丁腈胶或顺丁胶/丁腈胶系统(曲线1、2)降解速度最慢。顺丁胶/丁腈胶并用的至 251°C 才开始失重、丁腈胶的至 250°C 失重仅2.6%，至 415°C 时才失重10%，而并用胶至失重10%的温度也达 405°C 。失重19%的温度为 488°C (差热分析放热峰

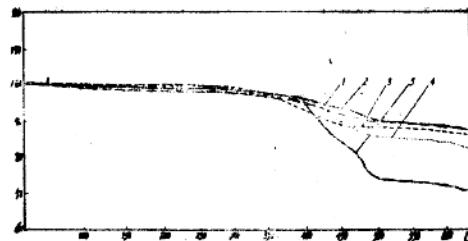


图5 高聚物摩阻材料摩擦后表层的失重曲线 1—丁腈胶/石棉；2—顺丁/丁腈—石棉；3—酚醛—石棉；4—顺丁—酚—石棉；5—顺丁/丁腈—酚—石棉。

温度)，顺丁胶/丁腈胶并用的相应(差热分析放热峰)(见图8)温度为 468°C 、失重15%。由 $510^\circ\text{C} \sim 810^\circ\text{C}$ 两系统失重速度减低很大，只失重~4%且相近。

加有酚醛的系统降解失重速率都较快。酚醛—石棉系统，从失重1.5%的 50°C 至 272°C ，一直速度不变，从 271°C 开始失重速率增大，至 375°C 失重达10%，恒速至 440°C 失重达22%后降解速又减慢。顺丁胶—酚醛—石棉和顺丁/丁腈—酚醛—石棉则至失重10%的温度分别为 410°C 和 400°C ，但此后降解速度都比仅有酚醛的大。顺丁胶—酚醛—石棉系统从 410°C 失重10%至 480°C 失重达27%，以后至 600°C 降解速几乎接近零。顺丁/丁腈—酚醛—石棉则从 400°C 失重10%至 478°C 失重达40%，为恒速；由 478°C 至 490°C 则失重由40%达50%，此后温度由 490°C 至 590°C 失重仅增加2%。即在 $478^\circ\text{C} \sim 490^\circ\text{C}$ 范围内，失重速最大。

摩擦试样内层(同一摩擦试样的反面)的TGA结果示如图6，不仅在降解速度上有别于同系统摩擦后的结果，且曲线转折也有差别。酚醛—石棉系统(曲线3)至 290°C 仅失重0.5%(50°C 即为0.5%)，失重至10%时为 382°C ，此后失重速率更快，至 430°C 时达20%，以后速度又下降，至 500°C 时失重24%。丁腈胶