

粉末橡胶在新型摩擦材料中的应用

杨卫 吴振耀 肖东政

(华南理工大学高分子系 510641)

摘要 以粉末丁腈橡胶、粉末丁苯橡胶和粉末天然橡胶作增韧剂,研制汽车的“无纤维新型制动材料”。试验结果表明,粉末丁腈橡胶效果最佳,粉末丁苯橡胶次之,而粉末天然橡胶则不宜采用。以酚醛树脂与粉末丁腈橡胶(用量各10%)为基材的无纤维摩擦材料,其摩擦系数(0.39—0.44)、磨损率($0.108\text{m}^3 \cdot \text{J}^{-1}$)、抗冲击强度($3160\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$)及抗热衰退能力等都高于国家标准要求。扫描电镜分析表明,犁切作用是引起磨损的重要原因之一。

关键词 无纤维摩擦材料,粉末丁腈橡胶,粉末丁苯橡胶,粉末天然橡胶

国外于80年代将粉末橡胶用作塑料或纤维增强摩擦材料的改性剂^[1]。我国粉末橡胶的开发正在起步,研究它在新型摩擦材料中的应用,对促进粉末橡胶的研制开发有重要意义。为了使摩擦材料(如汽车制动片等)保持一定的尺寸形状和力学强度,通常需要加入纤维(如石棉纤维、玻璃纤维、有机纤维和碳纤维等)来增强^[2]。但是石棉纤维已被证实对人体有致癌之嫌,许多西方国家已立法限制含石棉纤维产品的生产或使用^[3]。其它纤维在加工过程中产生的粉尘,对环境同样也产生不同程度的污染^[4]。这已成为当今摩擦材料的一大难题。研制无纤维增强的新型摩擦材料是解决上述问题的根本措施。1992年日本专利简介了“无纤维摩擦材料”的制造^[5],国内未见有关报道。本文采用几种粉末橡胶增韧酚醛树脂的方法,研究提高无纤维新型摩擦材料的力学强度,并考察了几种粉末橡胶与树脂复合材料的摩擦特性,探索了研制汽车用无纤维摩擦材料的新途径。

1 实验

1.1 主要原材料

酚醛树脂(100目),自制;粉末丁腈橡胶(P38),德国产;粉末丁苯橡胶和粉末天然橡胶由本系王炼石老师提供;块状丁腈橡胶

(N230S),日本合成材料株式会社生产;块状天然橡胶(1#烟片),海南产;其它橡胶配合剂(工业用),市售。

1.2 粉末橡胶增韧摩擦材料的制备

试验配方见表1。全部配合料混合均匀后用25t平板硫化机在180℃下模压15min,试样经180℃×3h热处理,冷却后待测。

1.3 块状橡胶增韧摩擦材料的制备

试验配方见表1。橡胶经开炼机塑炼后与配合剂混炼均匀,再与酚醛树脂混合、粉碎后与其它粉料混合均匀。用25t平板硫化机在170℃下模压15min,试验经180℃×3h热处理,冷却待测。

1.4 性能测试

摆锤式冲击试验按GB5765—86规定执行;试样表面形貌分析:用日本产HITACHI S-550扫描电镜在10kV电压下观测,试样表面镀金;摩擦性能检测:用国产D-MS定速摩擦试验机,按GB5763—86规定执行。

2 结果与讨论

2.1 粉末橡胶对摩擦材料力学性能的影响

摩擦材料(如汽车刹车片)在制动过程中反复经受冲击和剪切力作用,因此国家标准(GB5783—86)规定,汽车制动片的抗冲击强度必须大于 $3000\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ ^[6]。由于酚醛树脂属

表 1 摩擦材料试验配方份

原材料	配 方 编 号													
	61	62	63	64	21	22	23	24	41	42	43	44	101	91
酚醛树脂	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
碳酸钙	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	490	490
陶土	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
硫酸钡	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140
其它填料	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
粉末丁腈橡胶	100	80	60	40	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
粉末丁苯橡胶	0	0	0	0	100	80	60	40	0	0	0	0	0	0
粉末天然橡胶	0	0	0	0	0	0	0	0	100	80	60	40	0	0
块状丁腈橡胶	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0
块状天然橡胶	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100

注:101 和 91 号配方其它配合剂为:氧化锌 5;硫黄 3;硬脂酸 1;促进剂 1;防老剂 1。

脆性材料,在无纤维增强的情况下,其摩擦材料的抗冲击强度仅为 $1900\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$,远低于国家标准要求。采用粉末丁腈橡胶、粉末丁苯橡胶和粉末天然橡胶作增韧剂,测定其用量与材料抗冲击强度的关系,结果见表 2。由表 2 可以看出,随着粉末橡胶用量的增加,摩擦材料的抗冲击强度均不断提高。这说明 3 种粉末橡胶都具有增韧作用,且效果相近。当 3 种粉末橡胶的用量达 10% 时,摩擦材料的抗冲击强度均达到国家标准要求。究其原因,可能是材料中的裂纹前沿遇到粉末橡胶粒子时,必须绕过胶粒才能继续扩展,这样就会产生尖端钝化,使裂纹弯曲加长。此过程吸收了部分冲击能量,增大了材料断裂能^[7]。随着粉末橡胶用量的增加,橡胶粒子数目和密度都相应增大,吸收的冲击能量也随之增多,因此材料的抗冲击强度也不断提高。采用块状橡胶增韧酚醛树脂也有相似结果。为了相互比较,分别测定了块状丁腈橡胶和块状天然橡胶(用量均为 10%)增韧的摩擦材料的抗冲击强度,结果分别为 3230 和 $3140\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ 。由此可以看出:①粉末橡胶和块状橡胶尽管橡胶品种不同,但它们的增韧效果相近;②上述 5 种橡胶,当用量达 10% 时,材料的抗冲击强度都已达到国家标准要求。显然采用粉末橡胶制造摩擦材料,在加工上具有高效、节能的优点。此外,抽测粉末丁苯橡胶(用量 10%)增韧摩擦材料的抗压强度为 67.7MPa ,也完

表 2 粉末橡胶用量对摩擦材料抗冲击强度的影响 $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$

品 种	用量,%				
	0	4	6	8	10
粉末丁腈橡胶	1900	2220	2510	2900	3160
粉末丁苯橡胶	1900	2030	2340	2600	3250
粉末天然橡胶	1900	2140	2570	3000	3070

全满足使用要求。

2.2 粉末橡胶对材料摩擦特性的影响

上述结果证明,当粉末橡胶用量达 10% 时,材料力学强度已符合国家标准要求。因此以下仅重点考察粉末橡胶用量为 10% 时,材料的摩擦性能变化。3 种粉末橡胶增韧的摩擦材料的摩擦系数(μ)与温度(T)之间的关系如图 1 所示。图 1 中曲线 61 表示粉末丁腈橡胶增韧材料(配方编号 61),其特点是:①摩擦系数大,位居其它曲线之上;②摩擦系数最平稳, $\Delta\mu=0.05$;③无“热衰退现象”(即随着温度的升高,材料摩擦系数减小的现象),在高温段($250\text{—}300^{\circ}\text{C}$)摩擦系数稳定不变。曲线 21 表示粉末丁苯橡胶增韧材料(配方编号 21),其特点为:①摩擦系数较大,居于其它二曲线之间;②摩擦系数较平稳, $\Delta\mu=0.07$;③ 200°C 后出现轻度“热衰退现象”。曲线 41 表示粉末天然橡胶增韧材料,其特点是:①摩擦系数小,总体来说低于其它二曲线;②摩擦系数不稳定, $\Delta\mu=0.13$;③“热衰退现象”严重,摩擦系数随温度上升而不断减

小。对比图中三曲线可以看出:①粉末丁腈橡胶和粉末丁苯橡胶增韧材料的摩擦系数均达到国家标准的要求,其中粉末丁腈橡胶增韧的摩擦材料性能最佳;②粉末天然橡胶增韧的摩擦材料由于“热衰退现象”严重,易引起车辆制动失灵,危害交通安全,不宜用作汽车制动片材料。

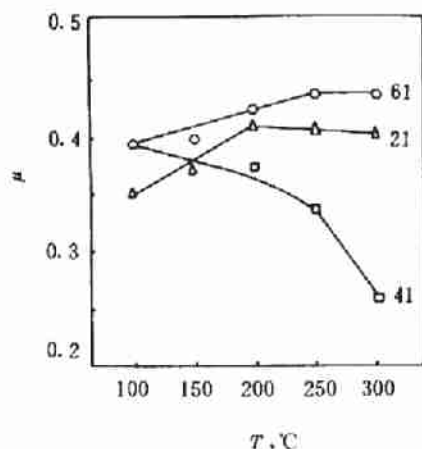


图1 粉末橡胶增韧材料摩擦系数与温度的关系

块状橡胶增韧的摩擦材料亦出现类似的现象,结果见图2。图中曲线101表示块状丁腈橡胶增韧材料(配方编号101),曲线91表示块状天然橡胶增韧材料(配方编号91)。

产生“热衰退现象”的原因,主要是高温下摩擦材料中的有机成分(如酚醛树脂、橡胶等)受热分解,放出低分子物,在摩擦界面形成一层油状润滑物或产生气垫作用,降低了

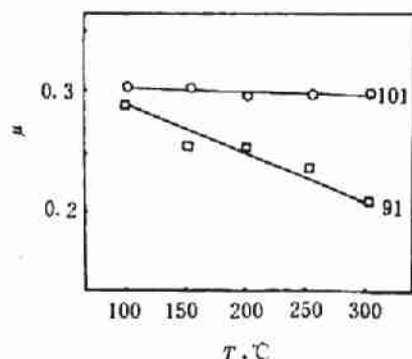


图2 块状橡胶增韧材料摩擦系数与温度的关系

对偶材料摩擦面之间的“粘着”,导致摩擦系数减小^[8]。从3种不同粉末橡胶的结构与其热氧老化特点分析得知,天然橡胶在200—300℃下有许多低分子物逸出,通常认为其硫化胶中橡胶分子链受热氧老化易裂解断裂,形成许多低分子物,表现为变软、发粘,而未观察到交联反应。但是丁二烯类橡胶就不同,在热氧作用下,分子链产生裂解的同时,产生环化交联反应,表现为变硬、发脆^[9]。故天然橡胶增韧的摩擦材料高温下易出现“热衰退现象”与其结构有关。

从粉末橡胶增韧的摩擦材料冲击后断面扫描电镜照片(图3—5)可见,粉末丁腈橡胶增韧材料(图3)结构均匀、紧密,而粉末丁苯橡胶和粉末天然橡胶增韧材料(图4和5)结构不均匀且部分区域出现空穴。这应属粉末橡胶粒子脱落的结果。根据相似相容原理^[10],酚醛树脂的溶解度参数(δ 值)与丁腈橡胶的最接近(10.50/9.30),即相互结合得最好;而酚醛树脂的 δ 值与丁苯橡胶和天然橡胶的相差较大(10.50/8.48/8.25),故相互结合得较差,其中天然橡胶最差,所以材料中的橡胶粒子易出现脱落。脱落的天然橡胶粒子,随着温度的升高,在摩擦界面间加剧了油状润滑物或气垫的形成,必然引起高温下摩擦系数急剧减小。

2.3 材料磨损率及表面形貌分析

2.3.1 材料磨损率

材料磨损率的大小,是表征该材料使用

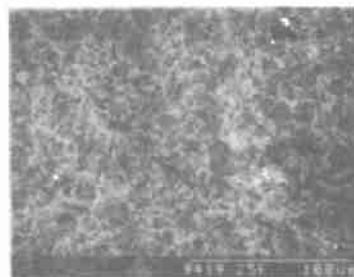


图3 粉末丁腈橡胶增韧材料的断面扫描电镜照片

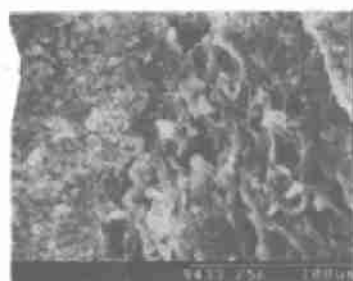


图4 粉末丁苯橡胶增韧材料的断面
扫描电镜照片

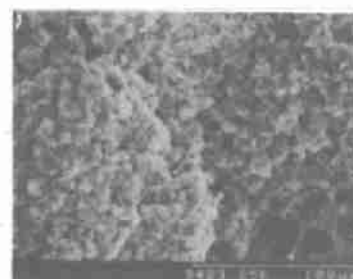


图5 粉末天然橡胶增韧材料的断面
扫描电镜照片

寿命的主要指标。磨损率越小,材料使用寿命就越长,反之寿命就越短。粉末丁腈橡胶、粉末丁苯橡胶和粉末天然橡胶增韧材料的磨损率依次为 $0.108, 0.124$ 和 $0.062 \text{ m}^3 \cdot \text{J}^{-1}$ ($100\text{—}300^\circ\text{C}$ 的总磨损量), 而 GB5763-86 规定的磨损率小于 $0.791 \text{ m}^3 \cdot \text{J}^{-1}$ 。由此看出, 3 种粉末橡胶增韧材料的磨损率都远远小于国家标准规定值(相当于国家标准的 $1/12\text{—}1/6$), 其中以粉末天然橡胶增韧材料磨损率最小。由于上述天然橡胶结构特点, 因此其增韧材料磨损率最小, 摩擦系数也最小。一种好的摩擦材料必须具备良好的综合性能, 相比之下, 以粉末丁腈橡胶增韧的无纤维摩擦材料, 所测性能均已达到或超过汽车制动片的国家标准要求, 是一种值得继续研究和有开发价值的新型摩擦材料。

2.3.2 摩擦表面形貌分析

3 种粉末橡胶增韧材料的摩擦表面扫描电镜照片如图 6—8 所示。图中黑色部分为沟

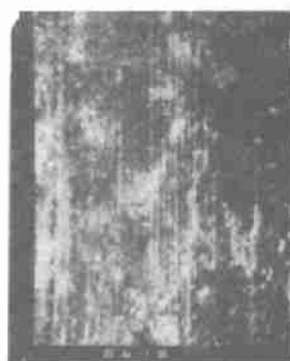


图6 粉末丁腈橡胶增韧材料摩擦表面的
扫描电镜照片(放大 700 倍)



图7 粉末丁苯橡胶增韧材料摩擦表面的
扫描电镜照片(放大 700 倍)

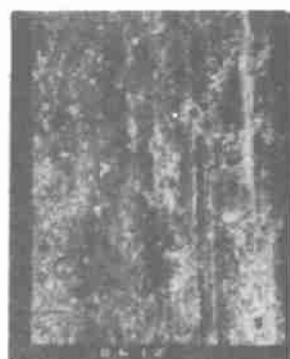


图8 粉末天然橡胶增韧材料摩擦表面的
扫描电镜照片(放大 700 倍)

槽, 白色部分为变形脊和欲脱落物。由图可见, 3 种材料表面都出现不同程度的沟纹, 其中粉末丁腈橡胶增韧材料沟槽最窄, 变形脊

最小,粉末丁苯橡胶和粉末天然橡胶增韧材料沟槽较宽,变形脊也大。究其原因,可能是对偶材料(铸铁)硬度大,当温度上升时,摩擦材料耐热性变差,界面间的微凸体(粒子)就容易嵌入其表层,使犁切作用严重的缘故。由此可见,在摩擦过程中犁切作用是造成摩擦片磨损的一个重要原因。

3 结论

(1)用粉末丁腈橡胶、粉末丁苯橡胶和粉末天然橡胶作增韧剂的3种无纤维摩擦材料,粉末丁腈橡胶增韧材料综合性能最佳,粉末丁苯橡胶次之,粉末天然橡胶则不宜采用。

(2)以酚醛树脂和粉末丁腈橡胶(用量均为10%)为基材的无纤维摩擦材料,其摩擦系数(0.39—0.44)、磨损率($0.108\text{m}^3 \cdot \text{J}^{-1}$)、抗冲击强度($3160\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$)及抗热衰退能力等均达到或超过国家标准的要求,为进一步研究汽车的无纤维新型制动材料提供了有益的数据。

(3)扫描电镜分析表明,本摩擦材料在摩擦过程中的犁切作用是引起磨损的重要原因之一。

致谢 本文使用的粉末丁苯橡胶、粉末天然橡胶均由王炼石老师小组提供,深表感谢!

参考文献

- 1 张庆虎. 宝兰山粉末丁腈橡胶及其应用技术. 弹性体, 1992;2(1):57
- 2 张元民. 石棉摩擦材料的结构与性能. 北京: 中国建筑工业出版社, 1982:73
- 3 Jacko M G *et al.* 陈晓云译. 过去十年汽车摩擦材料的进展. 摩擦磨损, 1986;(2):1—6
- 4 Jaffery S *et al.* Annals of Occupation Hygiene, 1992;36(2):173
- 5 小林满等. 无纤维摩擦材料. 日本公开特许公报, 平4—300990, 1992:705
- 6 顾澄中等. 耐高温刹车片基体树脂双酚-F 酚醛醛的研究. 复合材料学报, 1991;8(4):42
- 7 兰立文等. 双马来酰亚胺树脂的增韧研究——橡胶的增韧. 高分子材料科学与工程, 1993;9(4):74—75
- 8 俞光璧. 摩擦材料的特性与测试方法. 摩擦磨损, 1982;(4):35—45
- 9 华南工学院橡胶教研室. 橡胶化学与物理——橡胶老化与防护. 广州: 华南工学院出版社, 1981:91—108
- 10 汤希庆等. 摩擦复合材料基体改性工艺及性能述评. 复合材料学报, 1991;8(3):44

收稿日期 1995-06-05

Application of Powdered Rubber to New Friction Materials

Yang Wei, Wu Zhenyao and Xiao Dongzheng

(South China University of Science and Technology, Guangzhou 510641)

Abstract New non-fibre reinforcing friction materials for auto brake toughened with powdered NBR, SBR and NR respectively have been investigated. The results show that the material toughened with powdered NR is the most effective, while the powdered NR can't be used in this kind of material. For the non-fibre reinforcing material using 10 parts of powdered NR and 10 parts of phenolic resin as the matrix, the properties, such as friction coefficient (0.39—0.44), wear rate ($0.108\text{m}^3 \cdot \text{J}^{-1}$), impact strength ($3.160\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$) and thermal fade resistance are better than those specified in the national standard. The analysis to the surface of the material shows that the ploughing-cutting is one of the important reasons for wear.

Keywords friction material, powdered NBR, powdered SBR, powdered NR