

Estudio de pastillas de freno producidas con la sustitución parcial de la resina fenol-formaldehído por lignosulfonato de amonio

João Vinícios Wirbitzki da Silveira

Universidad Estadual de Campinas, Campinas, Brasil, jvsilveira@feq.unicamp.br

Zaida Jova Águila

Centro Universitario Salesiano de São Paulo, Campinas, Brasil, zaida@sj.unisal.br

Edison Bittencourt

Universidad Estadual de Campinas, Campinas, Brasil, e_bittencourt@bol.com.br

RESUMEN

Las pastillas de freno son constituidas por materiales que han sido constantemente mejorados por otros nuevos materiales que aumentan su calidad y reducen el consumo de materiales no-renovables. El objetivo de este trabajo es estudiar el comportamiento de las pastillas producidas remplazándose la resina fenol-formaldehído sintética por lignosulfonato de amonio que es un subproducto proveniente de la industria papelera, en este caso fue usado hasta 40% en masa. Fue empleada una metodología estándar conocida como método Krauss, para realizar la caracterización, así como los análisis dinámico-mecánico y de microscopia electrónica de barrido. Como resultado se obtuvo un material con un valor medio de coeficiente de fricción (μ_m) alrededor de 0,4, bajos niveles de desgaste y una buena interacción entre las fibras y la matriz polimérica. Los resultados son satisfactorios y compatibles con los materiales de fricción comerciales disponibles.

Palabras claves: lignina, freno, fricción, fenol-formaldehído

ABSTRACT

Brake pads are composite materials which have been constantly improved by new materials that increase the quality and reduce the non-renewable raw materials consumption. The goal of this work is to study the behavior of brake pads produced with replacement of phenol-formaldehyde synthetic resin by lignin, a by-product provided from the paper industry, up to 40% weight ratio. It was employed standard methods (Krauss method) of characterization, dynamic-mechanical analysis, and scanning electron microscopy. The resultant material showed an average friction coefficient (μ_m) approximately to 0.4, low level of wear, and good interaction between fibers and the polymeric matrix. The satisfactory results are compatible with the current friction materials.

Keywords: lignin, brake, friction, phenol-formaldehyde

1. INTRODUCCIÓN

La historia del freno empieza al final del siglo XIX con la necesidad de aparatos de deceleración para ferrocarriles que utilizaban madera y cuero como elementos de fricción (Maluf et al., 2007). Una de las primeras patentes depositadas acerca de los materiales de fricción fue registrada en Gran Bretaña, en 1928, cuando el material producido por la reacción de glicerina con anhídrido ftálico fue empleado como aglomerante para rellenos de asbestos y metales (hierro y cobre). En el año de 1953, la introducción de una resina fenólica modificada fue objeto de otra patente (The Permafuse Corporation, 1953). (Jacko and Robert, 1980) depositaron una patente que utilizaron distintas ligninas (lignosulfonatos y Kraft) sustituyendo parcialmente la resina fenólica y produciendo una resina con mayor estabilidad térmica y mejor desempeño. Sin embargo, las fibras utilizadas en ese período aun eran metálicas o asbestos, por lo que se buscaron alternativas como las fibras orgánicas de poli-acrilonitrilo o

la aramida como sustituyentes (Águila, 1999). Al inicio del 2000, con la consolidación de la fibra de aramida como principal refuerzo de pastillas de freno (Kim and Jang, 2000), los otros componentes fueron objeto de estudio. (Tejado et al. 2006) comparó el desempeño de una resina modificada con la inclusión de lignina Kraft, lo que propició un mejor resultado. Aunque las ligninas poseen peor reactividad que la resina sintética (Alonso et al., 2004), existen procesos para modificarlas a fin de lograr mejores materiales basados en este polímero natural.

1.1 FRENOS

Las funciones de los frenos pueden ser clasificadas en tres operaciones básicas: (1) deceleración del vehículo, incluyendo la parada; (2) control de la velocidad del vehículo en inclinaciones; y (3) permanencia del vehículo parado, aún cuando está aparcado en inclinaciones. La deceleración es, básicamente, un fenómeno de conversión de la energía cinética en energía térmica. Los factores importantes que deben ser llevados en cuenta incluyen la estabilidad del frenado, las fuerzas de distribución, distancia del frenado, desgaste, (Limpert, 1999) y el nivel de ruido (Alcell Technologies Inc., 1977). Otro requisito importante es la manutención del coeficiente de fricción en un mínimo rango de variación. Hay diferentes configuraciones de sistemas de frenos, pero el más usual para coches es sistema de freno a disco, el cual consiste en un disco metálico con movimiento de rotación. La pastilla es acoplada al caliper que ejerce presión para unir la pastilla al disco (Figura 1).

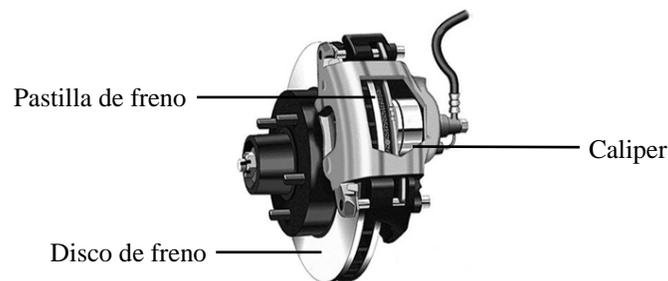


Figura 1: Componentes Principales del Freno a Disco (Adaptado de Callister, 2007)

1.2 LIGNINA

La composición de la madera incluye tres especies macromoleculares principales: celulosa, hemicelulosa y lignina. La cantidad de lignina en la madera está entre 20 y 30%. Por ese motivo, es la mayor fuente disponible en el planeta (Sarkanen and Ludwig, 1971). La lignina es un hidrocarburo que posee en su estructura componentes fenólicos, así que puede tener distintas aplicaciones (Figura 2). Por su vez, la lignina es menos costosa que la resina sintética y es considerada un residuo en la industria papelera. Por tratarse de un componente proveniente de los árboles, cuando es incinerado no contribuye con el aumento de la emisión de óxidos de carbono, al contrario de lo que sucede con los materiales producidos a partir del petróleo. En su forma natural es un componente biodegradable que se oxida fácilmente al aire. Por lo contrario, cuando está en la forma de resina no tiene la misma facilidad de degradación.

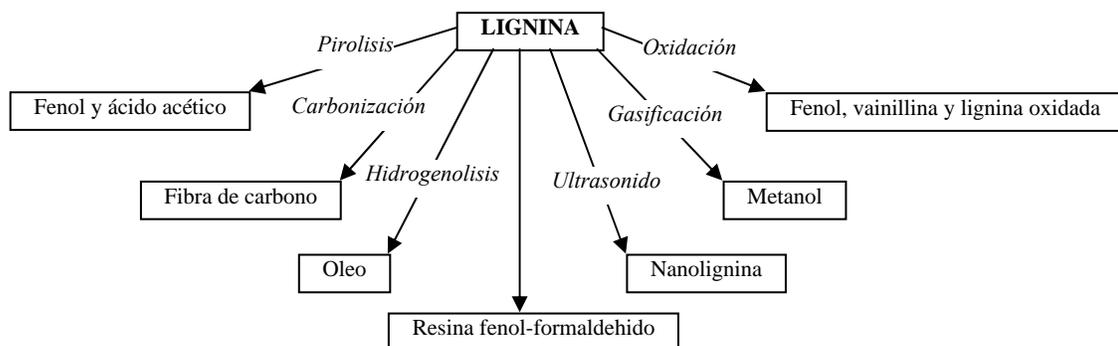


Figura 2: Algunas de las Aplicaciones Industriales de la Lignina

El objetivo de este trabajo es la sustitución de la resina sintética fenol-formaldehído novolaca por lignosulfonato de amonio en pastillas reforzadas con fibra de aramida, que surgió a partir de la facilidad de utilización de forma directa, de esta resina natural junto con la resina fenólica, en la composición de pastillas de freno.

2. MATERIALES Y METODOLOGÍA

Con el objetivo de reducir la cantidad de variables que interactúan en el desempeño del material fue empleada una formulación básica (Tabla 1) basado en los resultados de (Águila, 1999) que desarrolló un material compuesto con propiedades similares al de las pastillas comerciales. Fue preparado 1 kg de formulación variándose la cantidad de lignina hacia los 40% en masa de resina novolaca. El lignosulfonato de amonio fue suministrado por la Borregaard Brasil - Melbar Ltda.

Tabla 1: Composición de las Pastillas de Freno

Componente	Peso [%]
Barita	65,0
Resina fenol-formaldehído	6,0 – 10,0
Lignosulfonato de amonio	0,0 – 4,0
Grafito	7,5
Alúmina	7,5
Fibra de aramida	10,0

Primeramente las cantidades de cada componente fueron medidas y mezcladas a través de un mezclador eléctrico, con excepción de la fibra de aramida. El proceso de mezcla fue conducido por 5 min, aproximadamente. Las fibras fueron agregadas paulatinamente y la mezcla continuó por más 10 min. Después de este procedimiento, 100 g de etanol fue añadido para promover la agregación de los materiales y facilitar el moldeo del compuesto bajo temperatura ambiente. Fue empleado 105 g para producir cada pastilla. La mezcla fue alojada en un molde metálico y prensado bajo presión de operación de 2000 psi (13,8 MPa) hasta que el material tomara el formato de acuerdo con las dimensiones finales. El modelo empleado para producir las pastillas fue la geometría utilizada en el modelo de coche Brasileño Volkswagen Gol modelo/año 2001/01. Después las pastillas fueron sometidas a calentamiento a 60°C por 2 horas para eliminar el etanol y otros volátiles de su constitución. El proceso de cura llevó 7 horas a una temperatura de 150°C con el objetivo de completar la reacción de cura del material.

Para medir las propiedades de fricción – coeficiente de fricción y desgaste – fue empleada la metodología Krauss (10 ciclos de 10 aplicaciones de frenado) descrito por el estándar Brasileño (ABNT, 1978) que se aplica solamente a pastillas de automóviles. El perfil superficial fue observado por microscopía electrónica de barrido (microscopio LEO 440-i). Los ensayos termodinámicos siguieron el estándar ASTM D7028-07 en equipamiento (TA Instruments modelo 2980). Para este ensayo fueron confeccionadas láminas rectangulares de dimensiones 59 × 12 × 2 mm del compuesto prensado en frío, para analizar su comportamiento frente a la reacción de polimerización y del material ya curado. Las condiciones de operación están regladas por la norma: frecuencia de trabajo de 1 Hz, pendiente de calentamiento de 5°C/min en un rango de temperatura de 25 a 350°C, con amplitud de tensión menor que 0,1%.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En un típico resultado del ensayo Krauss es posible observar las variaciones del coeficiente de fricción durante las aplicaciones del freno. Para el cálculo del valor medio del coeficiente se consideran los valores en cada 1 s de aplicación de los ciclos 3 y 5 al 10. Agrupándose los resultados es posible visualizar que el intervalo en el cual se encuentran los coeficientes es estrecho, alrededor de 0,4 (Figura 3).

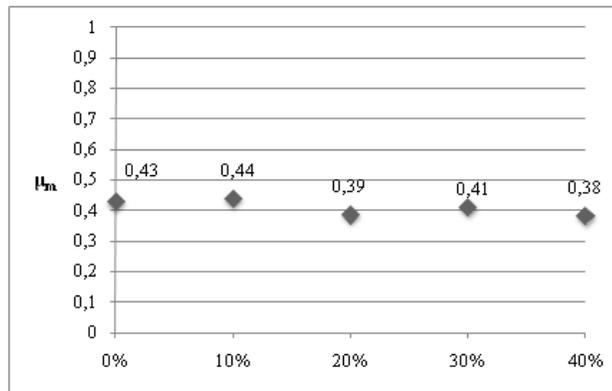


Figura 3: Coeficiente Medio de Fricción con la Variación de Lignina ([%] masa)

En pastillas de freno comerciales, los valores medios encontrados por (Santos, 2005) están entre 0,29 y 0,37. Nuestros resultados fueron mayores al compararlos a éstos. Eso es debido a la gran concentración de barita en la composición de las pastillas, la cual confiere a las pastillas mayor dureza y abrasión. Sin embargo, estas, se pueden utilizar en automóviles y además, la formulación puede ser empleada en vehículos más pesados. Los máximos desgastes másico y dimensional observados fueron de 2,5 g de pérdida másica y 0,2 mm de pérdida en el espesor, y están de acuerdo con los valores aceptables por el mercado. Entre tanto las pastillas confeccionadas con 30% de sustitución presentaron menores valores de desgaste.

Las imágenes del microscopio electrónico revelaron que las muestras presentan superficie heterogénea (Figura 4a), no obstante según (Mutlu et al., 2006) es un resultado verificado por otros autores. La estructura interna de los compuestos muestran la buena interacción entre fibra y matriz (Figura 4b) gracias a los puentes de hidrógenos formados entre grupos nitrogenados de la fibra y los átomos de oxígeno. Si las fibras no tuviesen compatibilidad con la matriz, habría huecos y espacios en la interface, los cuales facilitarían la retirada de la fibra (*pullout*).

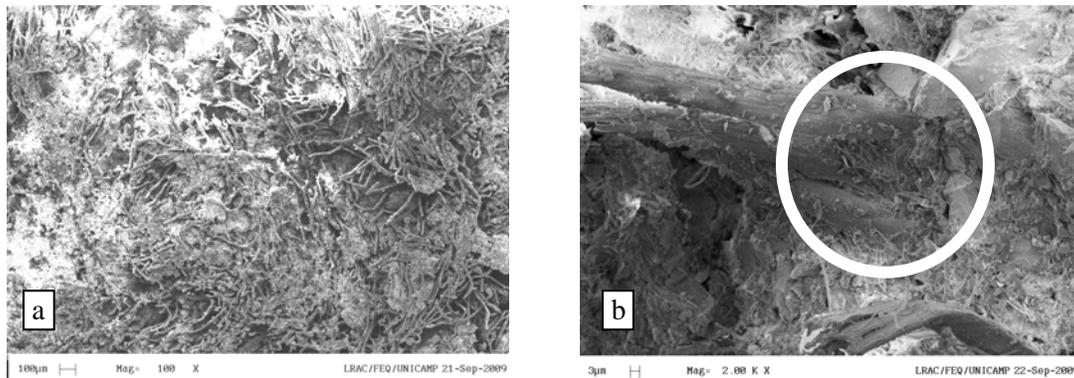


Figura 4: micrografías de (a) la superficie y (b) la interacción fibra/matriz

Los resultados del análisis dinámico-mecánico son representados a través de las curvas del modulo de pérdida (E''), modulo de almacenamiento (E'), y de la $\tan \delta$. Para el compuesto de referencia sin adición de lignina, son presentados las curvas del compuesto prensado en frío, sin curado, en la Figura 5a y curado (Figura 5b). Se percibe en estas figuras que ocurren dos eventos térmicos principales, mejor representados por la curva del modulo de pérdida. El primer evento es el pico de la reacción de polimerización de la resina, la cual ocurre cerca de los 150°C. Este pico está presente en el material aun no-curado. El segundo evento, evidenciado también por la curva $\tan \delta$, se refiere a la temperatura de transición del compuesto. Ese resultado no es la máxima temperatura al cual el material puede ser sometido, pero auxilia a comprender la influencia de la temperatura en el proceso de frenado. Arriba de esta temperatura, el material gana más movilidad, y es capaz de adherir mejor al disco de freno a fin de reducir la velocidad. En este conjunto de curvas se nota que el pico que se refiere a la cura del material desaparece en el material ya curado porque ya sufrió el proceso de calentamiento al cual la reacción ocurre.

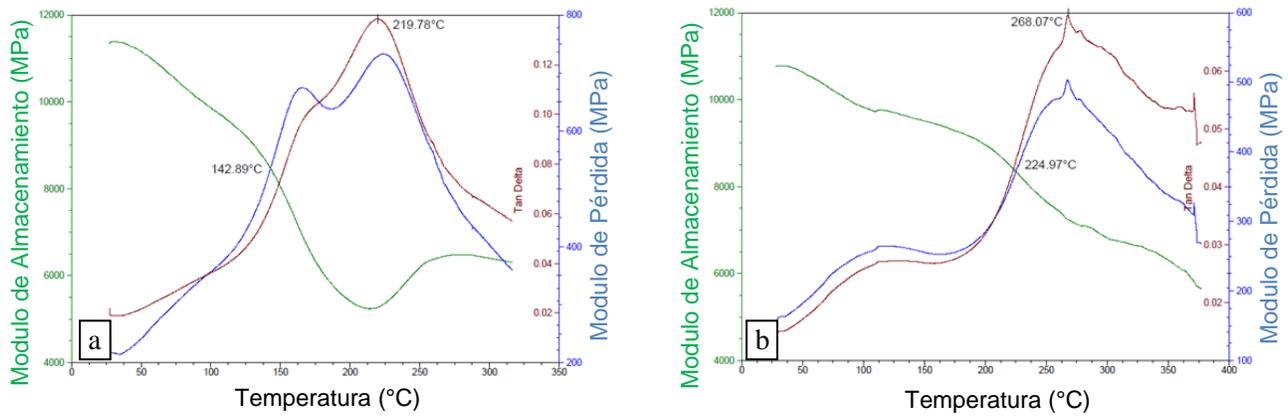


Figura 5: Resultados de DMA para las muestras (a) no-curada y (b) curada.

Entre tanto, el pico del $\tan \delta$ asociado a la temperatura de transición del material aumenta en relación al valor encontrado antes del proceso de cura. El suceso se explica porque la reacción de polimerización de la resina en el material curado fue casi completa, comparada con la reacción incompleta que el material sufrió durante el ensayo. La mayor conversión de la resina cambia la resistencia mecánica del material: cuanto mayor el grado de cura, el compuesto se convierte más resistente, rígido y duro, lo que dificulta la transición del material hacia un estado más elástico. El mismo fenómeno de aumento del pico de $\tan \delta$ ocurre para las pastillas con sustitución de lignina, como se ve en la Figura 6, que muestra el valor de $\tan \delta$ de los compuestos antes y después del proceso de cura.

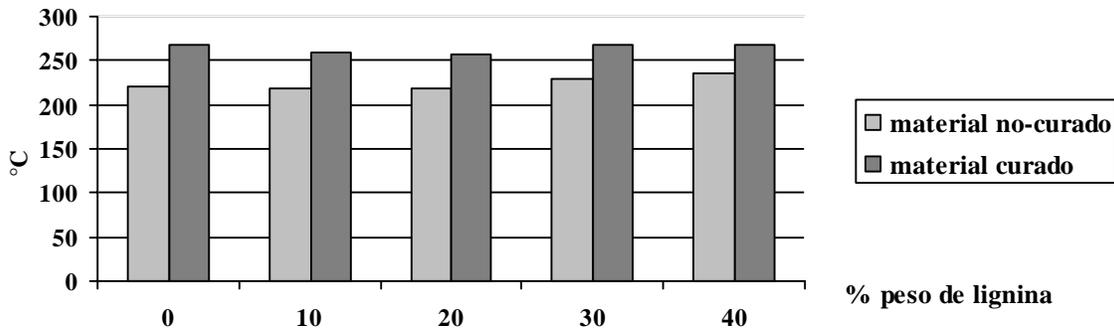


Figura 6 – Incremento del valor de la temperatura de $\tan \delta$ de los compuestos no-curados y curados.

4. CONCLUSIONES

Las formulaciones desarrolladas a partir de la utilización de lignosulfonato de amonio en sustitución a la resina sintética fenol-formaldehído constituyen una alternativa para utilización en pastillas de freno automovilístico. Los coeficientes medianos de fricción presentaron buena estabilidad para las composiciones estudiadas, dentro de un intervalo alrededor de $\mu_m=0,4$. La sustitución de 30% en masa creó una resina que exhibió mejores resultados de desgaste másico y dimensional. Se observó también un aumento de la temperatura de frenado como una consecuencia de la gran cantidad de carga mineral (barita) en la composición de las pastillas, la cual podría ser inhibida por la sustitución de barita por grafito, que es un modificador de fricción, ayudando a reducir el coeficiente de atrito por causa del intercambio de calor entre la pastilla y el disco de freno. Cuando estos compuestos fueron observados por medio del microscopio electrónico, los resultados mostraron una estructura heterogénea, debido a la dificultad de mezcla y dispersión de los componentes. Existe una buena compatibilidad entre las fibras y la matriz gracias a los puentes de hidrógeno creados entre los grupos nitrogenados de la aramida y los grupos oxigenados de la matriz del compuesto.

REFERENCIAS

- American Society for Testing and Materials, (2007) “D 7028: Standard Test Method for Glass Transition Temperature (DMA T_g) of Polymer Matrix Composites by Dynamic Mechanical Analysis”. West Conshohocken, USA.
- Águila, Z. J. (1999). “Formulação de compósitos reforçados com fibras de PANOX e polpa de aramida utilizados em materiais de fricção”. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil.
- Alonso, M. V., Oliet, M., Pérez, J. M., Rodríguez, F., Echeverría, J., (2004). “Determination of curing kinetic parameters of lignin-phenol-formaldehyde resol resins by several dynamic differential scanning calorimetry methods”, *Thermochimica Acta*, No. 419, pp 161-167.
- Alcell Technologies Inc., (1997). *Lignin-based friction material*. WO 97/14747 PCT95/US95/13286. Montreal, Québec, Canada.
- ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas, (1978), *NBR MB912: Verificação das características de fricção e desgaste das garnições de freios a disco - Ensaio Krauss*, Rio de Janeiro, Brasil.
- Callister, W. D., (2007), *Materials Science and Engineering – An introduction*, York: John Wiley and Sons Inc. 7th Ed, New York, USA.
- Georgia Pacific Resins Inc. (1999). *Lignin modified phenol-formaldehyde resins*. Glen A. Doering. US 2081495. New York, USA.
- Kim, S. J., Jang, H., (2000). “Friction and wear of friction materials containing two different phenolic resins reinforced with aramid pulp”, *Tribology International*, No. 33, pp 477-484.
- Limpert, R., (1999). *Brake design and safety*, Warrendale: SAE International, 2nd ed, New York, USA.
- Maluf, O., Spinelli, D., Aangeloni, M., Bose, W. W., Gualberto, R., (2007). “Discos de freio automotivos: aspectos históricos e tecnológicos”. *Proceedings Anuário de Produção Acadêmica Docente* pp 143-153.
- Mutlu, I., Eldogan, O.; Findik, F., (2006). “Tribological properties of some phenolic composites suggested for automotive brakes”, *Tribology International*, No. 39, pp 317-325.
- Rabinowicz, E., (1965). *Friction and wear of materials*, John Wiley & Sons. New York.
- Santos, A. H. C., (2005). “Avaliação do Desempenho de Pastilhas Automobilísticas Nacionais”. Dissertação (Mestrado) Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil.
- Sarkanen, V., Ludwig, C. H., (1971). *Lignin: occurrence, formation, structure and reactions*. Wiley Interscience, Canada.
- Tejado, A., Peña, C., Labidi, J., Echeverria, J. M., Mondragon, I., (2007). “Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis”, *Bioresource Technology*, No. 98, pp 1655-1663.
- The Bendix Corporation, (1980) *Lignin modified friction material*. Southfield, Mich, USA.
- The Permafuse Corporation, (1953). *Method of making and bonding brake friction material to a break shoe*. US2646377, New York, USA.

Autorización y Renuncia

Los autores autorizan a LACCEI para publicar el escrito en las memorias de la conferencia. LACCEI o los editores no son responsables ni por el contenido ni por las implicaciones de lo que esta expresado en el escrito.