

橡胶材料耐磨性能研究进展

杨 桢,熊玉竹*

(贵州大学 材料与冶金学院,贵阳 550025)

摘要:近年来,随着我国汽车、航空航天、军事等领域快速的发展,对橡胶零部件性能的要求也越来越高,特别是对橡胶高耐磨性方面提出了更高的要求。本文概述了橡胶材料的磨耗机理,分析了佩恩效应、内摩擦、微裂纹的产生和扩展、胎面胶表面结构等影响橡胶耐磨性的因素,分别从胶料的共混和晶体结构、补强填料和相间界面结合效应、胎面胶的表面处理、橡胶轮胎生热和导热四个方面介绍了近几年改善橡胶轮胎耐磨性的研究现状,讨论了目前橡胶轮胎耐磨性研究存在的困难,及未来改善橡胶耐磨性的相关思考。

关键词:橡胶基体; 填料; 耐磨性; 磨耗机理; 表面处理; 热效应

引言

人类早期接触的橡胶来自自然界的天然橡胶,和热塑性塑料一样,天然橡胶不存在交联结构且基本没有实用价值,随着橡胶硫化的发现和合成橡胶的出现,橡胶材料才开始被人们使用,为了实现更好的性能,需要向橡胶基体中添加填料和加工助剂进行补强。

近几十年来,汽车轮胎是橡胶材料消耗量最大的领域,随着资源和环境的恶化,提高橡胶轮胎耐磨性显得格外重要。一方面,提高耐磨性可以延长橡胶材料使用寿命,降低使用成本,最重要的是节约了资源和能源。另一方面,橡胶材料在磨耗过程中,表面会产生许多微小颗粒,这些颗粒包含了橡胶基体、补强填料和各种加工助剂,这些物质脱离基体后会以微粒的形式释放到环境中,造成环境污染,严重影响人类的生存环境^[1],而且每年产生的废旧轮胎在逐年递增^[2]。要提高橡胶材料的耐磨性,首先要了解磨耗机理,然而橡胶材料的制备又是一个相当复杂的系统,许多因素共同影响着它的耐磨性,包括橡胶基体的种类和形状、补强填料的种类和形态以及含量^[3]、硫化体系^[4]、加工助剂^[5~8]和加工方式^[9],除此之外,材料相界面及其结合力、热效应、佩恩效应、结晶结构等因素都影响着橡胶材料的耐磨性。因此,本文将总结引起橡胶磨耗的磨耗机理,针对这些机理,归纳总结提高橡胶材料耐磨性的研究进展,再从胶料、填料、表面处理及热效应四个方面展开说明。胶料方面,将从胶料的共混及结晶结构对改善橡胶耐磨性的影响;填料方面将从填料的形状、大小、分散性、杂化填料的使用、相结合方式以及自润滑作用等方面概括改善橡胶耐磨性的机理;表面处理将介绍等离子体和表面化学处理各自的优点和缺点,最后将介绍橡胶材料动态负荷下的热效应对橡胶耐磨性的影响,通过分析橡胶材料的磨耗机理并归纳总结改善耐磨性的研究进展,讨论目前提高橡胶耐磨性性能存在的困难,及未来改善橡胶耐磨性的相关思考。

1 橡胶材料的磨耗机理

橡胶材料在负荷下与接触面接触并发生相对滑移的过程中,发生周期性形变,同时与接触面产生摩

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.09.002

收稿:2020-06-19;修回:2020-07-31;

基金项目:国家自然科学基金(No.51663003),贵州省科技计划项目([2019]2166);

作者简介:杨桢(1994-),男,贵州大学硕士研究生,主要从事橡胶复合方面的研究。E-mail:scyangzhen@qq.com;

* 通讯联系人:熊玉竹(1969-),女,教授,博士生导师,研究方向为高性能橡胶复合材料。E-mail:xyzhu789@126.com.

擦,导致橡胶材料的磨损。众所周知,模量和交联密度是影响胶料磨损的两个重要参数。实际上,增大模量和交联密度,耐磨性提高^[10]。如图 1 硫化弹性体分子结构示意图,交联密度较低时,模量小,粘弹性参数增大,摩擦力增大,摩擦系数和磨耗也随之增大,耐磨性较差^[11],交联密度大,交联点数量增多,模量大,橡胶分子链受力时交联键能有效分散应力,减少因机械力引起的橡胶分子链的断裂。

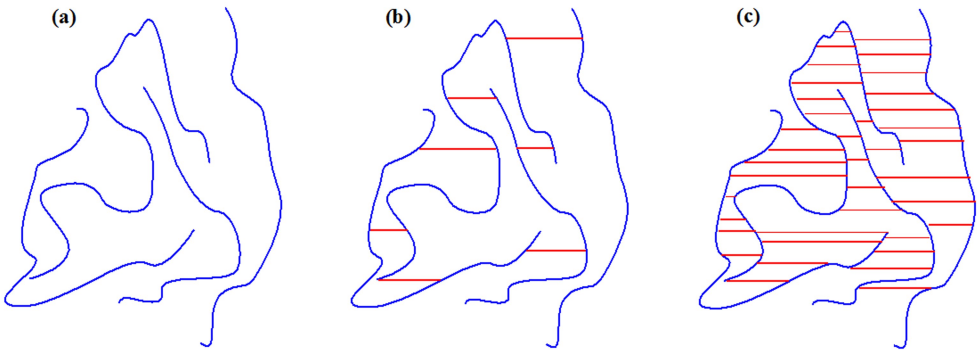


图 1 硫化弹性体分子结构
(a)生胶弹性体;(b)低交联密度软弹性体;(c)高交联密度硬弹性体

Figure 1 Molecular structure of vulcanized elastomer

(a) raw rubber elastomer; (b) soft elastomer with low crosslink density; (c) hard elastomer with high crosslink density

然而,橡胶材料的磨损机理极其复杂,除机械损伤,还有分子链上的化学裂解。橡胶磨耗的种类也很多^[12],包括卷曲磨耗、降解磨耗、疲劳磨耗、黏着磨耗、腐蚀磨耗和油污磨耗^[13],其中卷曲磨耗、降解磨耗和疲劳磨耗是橡胶轮胎磨损的主要形式,引起这些磨耗的机理各不相同,不同磨耗形式对橡胶材料耐磨性的影响也不同。

1.1 卷曲和降解磨耗机理

橡胶材料的磨损主要在胎面胶表面,其中卷曲磨耗是最主要的形式,摩擦过程中橡胶材料表面会产生褶皱,累计疲劳作用后,胎面胶表面形成如图 2 结构示意图所示的微粒状的脊线磨损面,这种脊线突起之间间距相等,高度也相同,形成磨损斑纹,即所谓的沙拉马赫图纹^[14],微粒状脊线在继续摩擦作用下会脱落造成橡胶材料的磨损^[15]。卷曲磨耗还受很多因素影响,如橡胶基体模量和粘度、补强填料的形状和分布、相界面结合方式和强度,模量大粘度小,界面结合力大,卷曲磨耗相对较小。

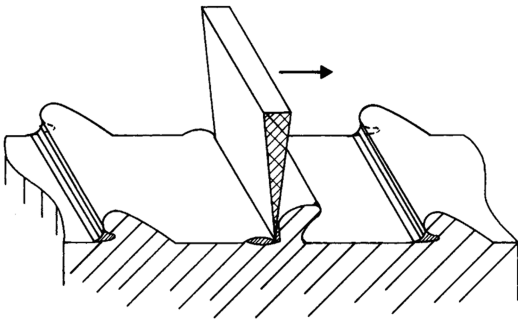


图 2 横截面上卷曲磨耗示意图^[18]

Figure 2 Schematic diagram of curling and abrasion in cross section^[18]

降解磨耗是指橡胶分子链上的化学键在周期性机械力作用下发生断裂,加上橡胶材料动态负荷下会生成大量热量,局部加热的作用下断裂点形成自由基种,在氧气的作用下发生链式裂解反应,耐磨性降低。

1.2 其它磨耗机理

除卷曲和降解磨耗外,佩恩效应、内摩擦、微裂纹的产生和扩展、表面结构都影响着橡胶材料的耐磨性。橡胶工业中常提到的佩恩效应,是指当填料形成网状结构后,材料在形变时填料网络结构发生破坏和重构的过程,产生迟滞现象^[16],因此橡胶的摩擦具有不同于金属材料和一般高分子聚合物的特点,橡胶材料与硬物体表面滑动时,其接触界面上的相互作用力包括黏着和滞后^[17]。另外,多枝类填料形成的网络结构会将橡胶基体包覆起来形成如图 3 所示的包容胶,包容胶相较于正常胶网络结构更硬,形变时内部的磨损更大^[18],为此可以制备具有自润滑性的相界面来避免橡胶与填料之间的直接接触,相间内摩擦和磨损率会明显降低^[19]。

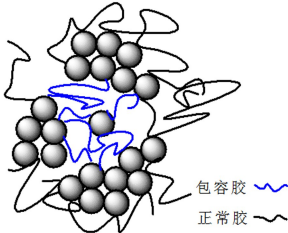


图 3 包容胶结构示意图^[18]

Figure 3 Schematic diagram of the containment rubber structure^[18]

橡胶材料周期性形变时,会伴随着疲劳磨耗,材料内部薄弱位置因应力集中而形成微裂纹,微裂纹的持续扩展会影响材料的耐久性,导致耐磨性变差。如图 4 所示,由于橡胶材料中的结晶结构可以看成交联点,甚至填料来增强基体材料,特别是结晶性结构的物质在天然橡胶中可以明显提高抗裂纹扩张能力,目前已经有学者通过额外添加具有一定结晶性结构的物质或通过拉伸应变结晶的方式,来阻止裂纹的扩展,并对提高材料的耐磨性进行研究,证实了晶体结构对改善橡胶耐磨性的重要性。

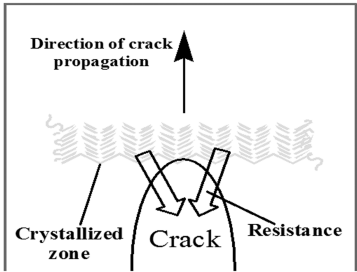


图 4 晶体结构阻止裂纹扩张示意图^[30]

Figure 4 Schematic diagram of crystal structure preventing crack expansion^[30]

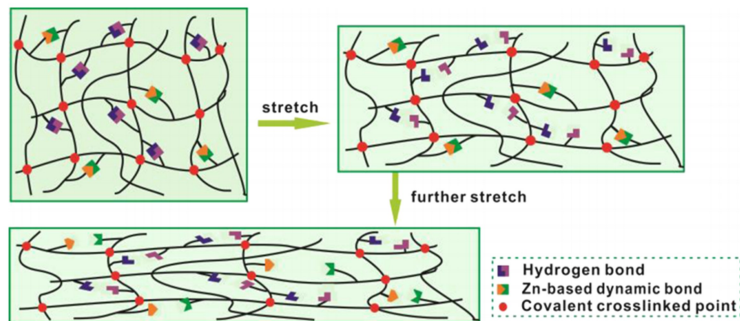
相界面结合方式对耐磨性影响也很大,结合方式分为共价键和非共价键结合。如图 5 所示,由于共价键结合力更强,可以提高裂纹扩展的阻力^[20],但能降低能量耗散的粘弹性能(形变回复变差),非共价牺牲键则恰恰相反,形变时易断裂并吸收能量,但无法阻止裂纹扩展,因此,界面间共价键和非共价键达到平衡,才能获得高强度、大延展性和良好的抗裂纹的能力^[21]。

对胎面胶表面而言,表面光滑,与接触面相对滑动时,表面受力均匀,无应力集中,卷曲磨耗小,耐磨性好。针对以上这些影响材料耐磨性的因素,接下来将从胶料、填料、表面处理和热效应四个方面归纳总结近几年改善橡胶耐磨性的研究进展。

2 改善橡胶材料耐磨性研究现状

2.1 橡胶基体的耐磨性

橡胶基体是橡胶制品中最主要的组成部分,汽车轮胎常用的橡胶包括天然橡胶(NR)、丁苯橡胶

图 5 拉伸过程中交联结构断裂机理图^[21]Figure 5 Fracture mechanism diagram of cross-linked structure during stretching^[21]

(SBR)、顺丁橡胶(BR)和异戊橡胶(IR)。天然橡胶具有良好的耐磨、耐旱性,综合性能优于多数合成橡胶,但缺点是耐氧、耐臭氧性能差,容易老化。丁苯橡胶是目前产量最大的通用合成橡胶,其耐磨性、耐老化和耐热性都优于天然橡胶,但缺点是弹性较低,抗屈挠、抗撕裂性能较差、加工性能差。顺丁橡胶具有弹性和耐磨性优良、耐老化耐低温性能好、动态负荷下发热量少等优点,但缺点是强度低、加工性能差。异戊橡胶的性能非常接近天然橡胶,但加工性能相对较差,成本较高^[22]。橡胶工业中,为改善单一胶种橡胶制品耐氧化耐臭氧、加工性能差和强度低等缺点,往往采用两种或多种橡胶基体共混的方式改善橡胶制品的综合性能。

2.1.1 胶料共混 高分子材料行业中,共混聚合物可以实现性能的互补,但两相材料的相容性一直是共混材料需要解决的问题,另外橡胶共混材料由于第三单体补强填料的加入,还需要考虑填料与橡胶分子间的相容性。橡胶材料的模量和刚度大,耐磨性相对更好,原因是如果具有大的模量和刚度,橡胶受力时表面不易褶皱,卷曲磨损小。以前认为补强填料是增大橡胶材料模量和刚度的主要因素,但最近这两年有研究者发现,橡胶基体分子链的刚度同样影响着材料的模量和刚度,因此,为进一步改善橡胶制品耐磨性,采用刚性与柔性链段结合的共混橡胶被广泛研究。

天然橡胶(NR)与丁腈橡胶(NBR)在解决共混相容性问题时常采用相似相容的原则。NR 是橡胶轮胎工业最常用到的胶料,具有较好的耐磨性,但抗老化性能和耐油性差,耐溶胀性差。由于溶胀会造成填料-填料、填料-橡胶之间相互作用力减小,耐磨性变差,为改善天然橡胶材料的溶胀效应,需要与带有极性基团的橡胶进行共混。NBR 由丁二烯和丙烯腈共聚得到,分子链上带有极性基团,可以和白炭黑粒子表面的硅羟基形成氢键相互作用或分子链极性基团之间形成极性相吸的结合力,同时,NBR 具有很好的耐油性,可以阻挡非极性油的浸入,改善溶胀效应,工业上常采用 NBR 共混 NR 的方式改善 NR 的溶胀效应和耐磨性,但如果两者相容性差,耐磨性反而更差,为改善 NR 与 NBR 共混橡胶的相容性,Li 等^[23]将环氧天然橡胶(ENR)共混入 NBR/NR 复合橡胶中,由于 ENR 分子链骨架上的环氧基团和 NBR 一样表现出极性,同时不含环氧基团的分子链与 NR 具有很好的相容性,从而增大了两种橡胶之间的相容性,再将白炭黑共混入 NBR/NR 复合橡胶中,对其耐磨性进行探究。结果显示,5 份 ENR 可以最好地改善 NBR/NR 复合橡胶的相容性,大于 5 份后就会形成新相,再加入表面改性后的白炭黑,能够有效地减少 Akron 磨损量和生热量,耐磨性得到很大的改善。

2.1.2 晶体结构 由于结晶结构在橡胶材料中可以作为交联点甚至补强填料来增强基体材料^[24],一定的结晶结构可以明显提高橡胶强度和抗裂纹扩展性能。杜仲橡胶(EUG)和其它橡胶材料不同,它是由反式聚异戊二烯组成,具有橡塑二重性的优异高分子材料,本身具有较低的动态生热和较高的耐磨性。2006 年西北工业大学的一位研究生用 EUG 部分替代 NR 后发现其耐磨性得到很大的提升,但由于 EUG 结晶性的特点,限制了其在共混橡胶中的用量(一般小于 20%),同时,EUG 与二氧化硅等具有耐磨性的填料共混时也很难分散,相容性很差^[25]。2019 年 Zhao 等^[26]则利用 TAD 基阿尔德稀(Alder-ene)反

应将多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)和脲唑基团引入 EUG 链中,反应机理如图 6 所示,POSS 和脲唑基团破坏了 EUG 的结晶结构,提高了 EUG 的弹性、韧性和二氧化硅等填料的相容性,同时增加了 EUG 的共混量,耐磨性能得到很大提高。

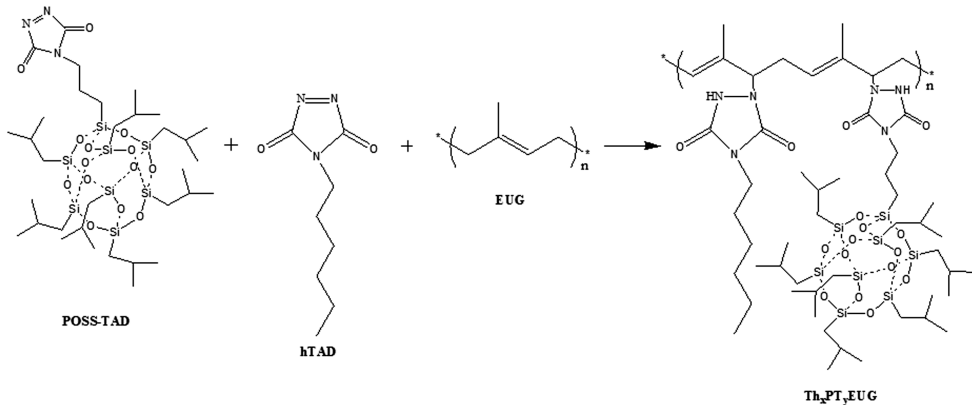


图 6 两种 TAD 分子经 Alder-ene 反应改性 EUG^[26]
Figure 6 Two TAD molecules modified EUG by Alder-ene reaction^[26]

Zhang 等^[27]将高反式 1,4-丁二烯-异戊二烯结晶性共聚橡胶(TBIR)加入到天然橡胶/丁腈橡胶(NR/NBR)复合材料中,证实了结晶的 TBIR 复合材料能够像塑性材料一样促进填料的分散并阻止填料的团聚,TBIR 的加入增强了硫化胶的分子网络,改善了硫化胶填料的分散性,从而提高了 SSBR/BR/TBIR 硫化胶的耐磨性。Wang 等^[28]将 TBIR 加入到丁苯橡胶/顺丁橡胶(SBR/BR)中研究胎面胶的耐疲劳度和耐磨性能,得到同样的研究结果。

应力诱导结晶在抗裂纹扩展上也有研究,在一个机械循环中,裂纹尖端的高应力产生了高的结晶结构,使得裂纹在垂直于应力加载方向的平面上停止生长,抑制微裂纹的扩展^[29,30]。结晶结构比非晶结构具备更高的硬度和刚度,原因是橡胶材料中具有一定的结晶结构,可以增大橡胶材料的模量,同时结晶结构还可以抵抗微裂纹的扩展,可有效改善橡胶材料的耐磨性。

2.2 填料对橡胶材料耐磨性的影响

2.2.1 炭黑补强填料 橡胶复合材料中最重要的添加物是补强填料,炭黑(CB)是所有补强填料中最常用的^[31~33]。CB 是一种无定形碳,轻、松而极细的的黑色粉末,比表面积大,具有很好的吸附性,能形成强的填料-橡胶分子链之间的结合力,起到补强作用,然而,CB 粒子间范德华力的作用,使得大量炭黑粒子易团聚而形成聚集体,达不到补强效果,甚至会降低橡胶复合材料的力学性能^[34]。

影响 CB 补强复合橡胶耐磨性的影响因素主要有 CB 的种类、形态、负载量、分散性以及相界面结合方式。其中,分散性与界面结合是影响耐磨性的重要因素,过去的研究中,主要通过改变 CB 的负载量和种类来改善橡胶耐磨性。负载量越多,物理吸附点相对越多,交联密度就越大,橡胶材料的模量和硬度越大,耐磨性更高,但负载量过大,会形成填料聚集体,因此改善 CB 填料的分散性尤为重要。其中,炭黑补强共混胶不同的加工方法对炭黑分散性的影响很大,Wang 等^[35]采用四种加工方法制备的天然胶乳复合材料,分别为:喷雾溅射干燥法、干冰膨胀预分散法、机械搅拌法和传统干燥法。根据图 7 不同加工方法制备的氧化石墨烯/二氧化硅/天然胶乳(GO/SiO₂/NRL)复合材料的 TEM 图像所示,喷射溅射法具有更好的分散性,固化后具有更高的物理力学性能和交联密度。拉伸强度、撕裂强度和耐磨性分别提高了 13.6%、31.5%和 16.7%。

不同牌号的炭黑具有不同的形状和粒径,形状上主要分为球形炭黑骨料、椭圆形炭黑骨料和钎维炭黑骨料。球形的团聚体没有分枝结构,椭圆形的有多个分枝,钎维状炭黑团聚体则有更多的分枝结构。炭黑填充橡胶轮胎在高速运动过程中因为迟滞作用生成大量热量,形成热积累,进而促进橡胶轮胎热老

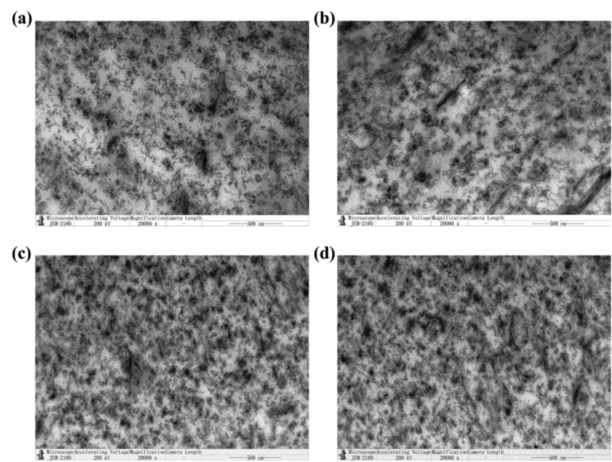


图 7 不同加工方法制备的 GO/SiO₂/NRL 复合材料的 TEM 图像
(a)传统干燥法;(b)机械搅拌法;(c)喷雾溅射干燥法;(d)干冰膨胀预分散法^[35]
Figure 7 TEM images of GO/SiO₂/NRL composites prepared by different processing methods
(a) traditional drying method; (b) mechanical stirring method; (c) spray sputtering drying method;
(d) dry ice expansion pre-dispersion method^[35]

化过程,耐磨性降低。炭黑本来具有较好的导热系数,为使热量快速导出,必须在橡胶轮胎中建立良好的炭黑导热通路,一般传热效率随炭黑负载量增大而增大,但炭黑粒子形态同样也影响着导热效率。为此,Song 等^[36]通过炭黑形态对天然橡胶复合材料导热率影响的研究中对比炭黑 N134、N234、N330、N539、40B2(导电炭黑的一种)和乙炔黑六种炭黑的导热率并提出炭黑形态对导热率影响的机理,如图 8 不同形状的炭黑在橡胶中聚集体示意图所示,具有更多分枝结构的纤维状炭黑能建立更好的导热通路,热量传导最好。因此,在填充相同数量炭黑的情况下,增加钎维状骨料的比例,有利于减少炭黑骨料之间的距离,从而使炭黑骨料之间的橡胶层更薄,传热更好,另外钎维状炭黑的比表面积更大,形成的填料-橡胶界面间相互作用力也更大,也利于耐磨性的提高。

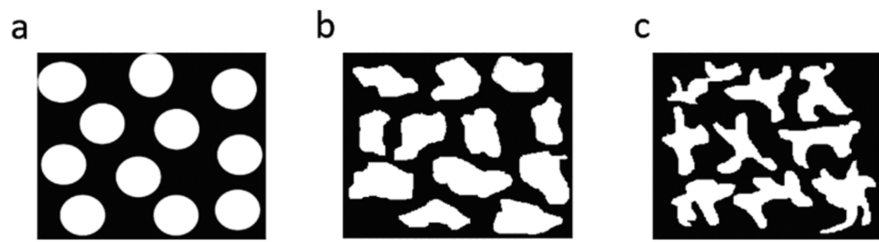


图 8 不同形状的炭黑在橡胶中聚集体示意图
(a)球形炭黑骨料;(b)椭圆形炭黑骨料;(c)钎维炭黑骨料^[36]
Figure 8 Schematic diagram of different shapes of carbon black aggregates in rubber
(a) spherical carbon black aggregate; (b) elliptical carbon black aggregate; (c) brazen carbon black aggregate^[36]

过去几十年,炭黑作为最常用,性能较好的补强填料被广泛使用。通过改变炭黑的种类和负载量来提高橡胶材料耐磨性已经进行过大量的研究,然而仅仅通过炭黑来改善橡胶材料耐磨性的研究空间已经很小了,另外,炭黑来自石化燃料,减少炭黑在橡胶工业中的使用能够有效缓解能源危机。近几年,人们不再考虑仅通过炭黑来改善橡胶材料的耐磨性,主要原因是炭黑补强填料粒子表面没有可供化学改性的基团,只能通过改善加工工艺来改善其在橡胶基体中的分散性,提高交联密度,改善耐磨性。作为替代品的白炭黑由于其粒子表面具有许多活性基团,易于改性,且白炭黑填充型橡胶材料具有较低的滚动阻力,近几年通过白炭黑表面改性来提高橡胶耐磨性的研究越来越多。

2.2.2 白炭黑补强填料 白炭黑粒子表面含有大量硅羟基活性基团,在橡胶基体中易团聚,影响橡胶材料的综合性能。根据耐磨性机理,交联密度和模量是改善橡胶耐磨性的重要因素,为提高交联密度和模量,首先要解决白炭黑的分散性问题,Zhu 等^[37]通过自组装二氧化硅纳米颗粒(SiO_2)和还原氧化石墨烯(RGO)获得 RGO/ SiO_2 纳米复合材料,使 SiO_2 纳米粒子均匀分散在 RGO 上,再通过双-[γ -(三乙氧基硅)丙基]四硫化物 Si69 偶联剂将 SiO_2 纳米粒子与溶聚苯乙烯-丁二烯橡胶/丁二烯橡胶(SSBR/BR)复合,将其用于制备 RGO/ SiO_2 -SSBR/BR 复合材料,耐磨性能得到了显著提高。RGO/ SiO_2 纳米复合材料与 RGO/ SiO_2 -SSBR/BR 复合材料自组装方案如图 9 所示。

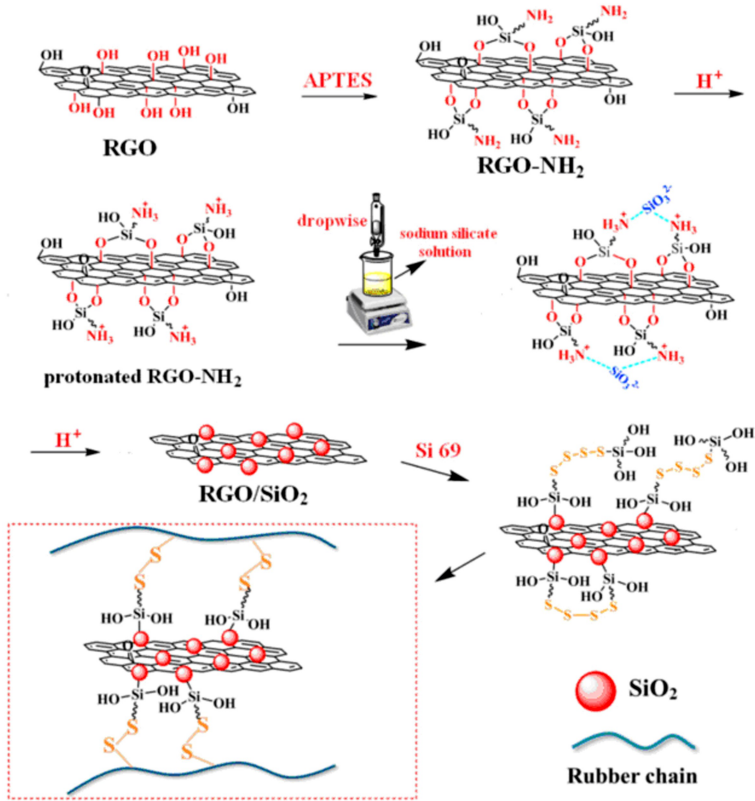
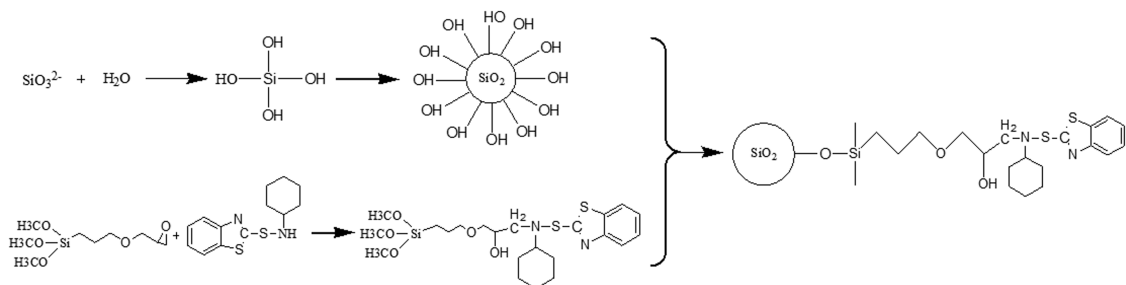


图 9 RGO/ SiO_2 纳米复合材料与 RGO/ SiO_2 -SSBR/BR 复合材料自组装方案图^[37]

Figure 9 Self-assembly scheme of RGO/ SiO_2 nanocomposite and RGO/ SiO_2 -SSBR/BR composite^[37]

白炭黑表面大量的硅羟基使其易于团聚,引入带有极性基团的物质可以减弱白炭黑的表面能,从而改善其在橡胶复合材料中的分散性,进而大大提高复合材料的性能。Xia 等^[38]用环氧化杜仲胶(EEUG)作为界面添加剂,以环氧化基团的极性促进二氧化硅在丁苯橡胶(SBR)中的分散性,另外,杜仲橡胶自身能显著提高复合材料的拉伸强度、撕裂强度、100%和300%模量、耐磨性和低的热积累等力学或物理性能。利用二氧化硅的表面活性,将橡胶加工工艺中需要用到促进剂、硫化剂等助剂以化学或物理的方式预先负载到二氧化硅表面,有效降低纳米二氧化硅的表面活性,增强其与橡胶基体的相容性和分散性^[39],同时还能解决加工助剂分散不均匀的问题,从而促进硫化过程,使交联结构更加完善。Tian 等^[40]就将 N-环己基-2-苯并噻唑磺酰胺(橡胶硫化促进剂 CZ)接枝到可分散性纳米二氧化硅(DNS)表面,通过原位表面改性得到负载二氧化硅的橡胶硫化促进剂 CZ(DNS-CZ),其合成路线如图 10 所示。再用 DNS-CZ 对溶聚丁苯橡胶/丁二烯橡胶(SSBR/BR)复合材料进行了补强。结果表明,二氧化硅分散性提高,促进剂 CZ 分布均匀,固化时焦烧时间和最佳硫化时间有减小的趋势,Akron 磨损量减小,耐磨性提高。

白炭黑纳米粒子粒径越小,在橡胶基体中与其它填料、硫化剂、加工助剂和橡胶分子链接触的比面积更大,交联密度也会显著提高,并且粒径更小的补强填料相较于体积更大的团聚体不容易在卷曲摩擦中

图 10 原位表面改性 DNS-CZ 的合成路线^[40]Figure 10 Synthetic route of in-situ surface modification DNS-CZ^[40]

脱落,能有效改善橡胶材料的耐磨性。2006 年 Yokoi^[41]证明赖氨酸可以辅助二氧化硅纳米粒子周期性排列,后来也有许多人证实赖氨酸对二氧化硅纳米粒子有促进分散的作用,原因是赖氨酸与橡胶工业常用的偶联剂一样具有活性基团羟基和羧基,可以降低二氧化硅纳米粒子的表面活性。之后,Xia 等^[42]用赖氨酸催化四乙氧基硅烷(TEOS)水解缩合反应制备尺寸为 28nm 的纳米单分散二氧化硅(AS),再用 TESPT(含有四硫键的硅烷偶联剂)接枝到 AS 中。AS 在天然橡胶中的粒径小,分散度很好,同时偶联剂中含有对称的四硫键,在硫化时缩短了焦烧时间,加快硫化速度,最终改善交联密度,耐磨性提高。

综上,白炭黑改善橡胶材料耐磨性最需要解决的问题是其在橡胶基体中的分散性,粒径小、分散性好,交联密度高,橡胶制品模量大,耐磨性越好。

2.2.3 其它补强填料 除炭黑和白炭黑两种传统的补强填料被用于改善橡胶材料耐磨性外,还有许多既可以提高耐磨性又可以赋予其功能性的补强填料,但这些补强填料的价格往往比较高,因此人们通常用这些填料部分替代炭黑或白炭黑的形式来改善耐磨性。这些填料主要有碳纳米管(CNT)^[43,44]、中空玻璃微珠(HGB)、石墨烯^[45,46]/氧化石墨烯、氮化硼、天然沸石、高岭土、磁性 Fe_3O_4 等。这些填料改善橡胶轮胎耐磨性的机理各自不同,主要分为三大类,有填料本身就具有很好的刚度和强度,直接起到增强橡胶材料耐磨性的作用,包括碳纳米管、中空玻璃微珠和石墨烯;有改善界面间的摩擦性能,起到界面间自润滑剂的作用,包括膨胀石墨烯;还具有减小橡胶材料动态负荷下的生热量以及将热量快速导出的功能。这些补强机理能从不同维度改善橡胶材料的耐磨性,下面将详细说明它们的补强机理。

碳纳米管作为一维纳米材料,重量轻,六边形结构连接完美,具有优异的力学、电学和化学性能。碳纳米管之类的纳米填料由于具有较高的比表面积,可以改善橡胶材料的机械性能和摩擦学性能,但这些填料易于形成微米级的团聚体,反而让机械性能和耐磨性降低。另外,像碳纳米管这样的填料价格比较贵,所以一般采用碳纳米管与炭黑共混的方式来改善橡胶材料的耐磨性,因此,杂化填料用于改善橡胶耐磨性的研究越来越受欢迎。Jansinak 等^[47]将多壁碳纳米管(MWCNT)加入到炭黑/丁腈橡胶(CB/NBR)液压密封复合材料中对其耐磨性能进行了研究,加入 MWCNT 之后,材料的模量和硬度都有所提高,同时可以提高橡胶的结合强度和交联密度,摩擦系数随 MWCNT 含量增加而减小,耐磨性得到显著提高, MWCNT 同样可以增大橡胶材料的模量和强度,另外, WMCNT 的结构与具有自润滑性能的石墨和富勒烯的结构相似,具有自润滑作用,降低摩擦系数。交联密度的提高是由于 WMCNT 具有很高的热导率,可以加速硫化过程,除此之外, WMCNT 还能将促硫剂和活化剂吸附在其表面,同样可以减小焦烧时间和固化时间,提高交联密度。如图 11 所示,将 WMCNT 与 CB 加载在橡胶基体中后, WMCNT 还能起到加固 CB 粒子的作用,轮胎表面受到卷曲磨损时,产生的碎屑不易脱落,减缓橡胶轮胎的磨损。 WMCNT 高的导热系数提高了橡胶轮胎的导热性,减缓了热氧化降解过程^[48]。总之, WMCNT 以其优异的力学性能和导热性能用以改善橡胶材料耐磨性具有很好的研究前景。中空玻璃微珠也是如此,用 5 phr 的 KH550 将中空玻璃微珠与丁腈橡胶共混,耐磨性得到显著提高^[49]。

如图 12 所示,片状结构的补强填料可以有效降低黏着摩擦,减少卷曲磨损。微玻璃鳞片(GF)填充

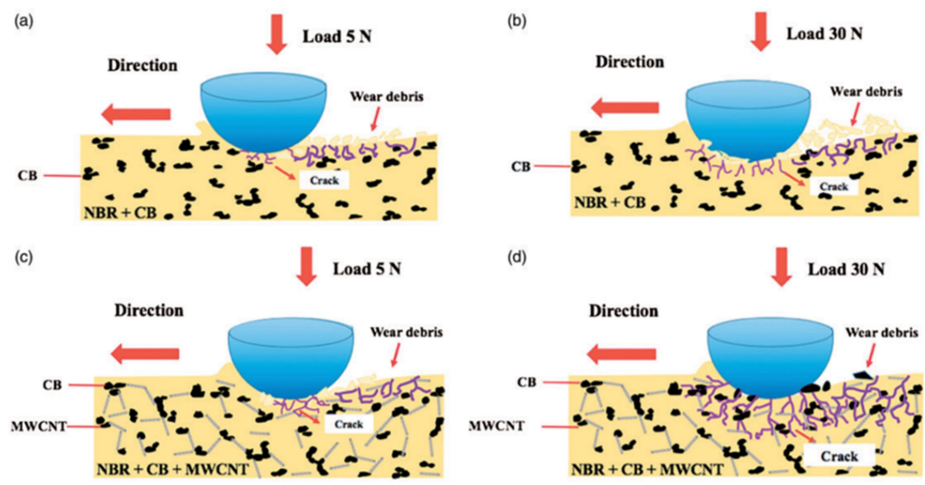


图 11 CB/NBR 复合材料 0.5m/s 滑动磨损试验模型

(a)无 WMCNT,5N 载荷;(b)无 WMCNT,30N 载荷;(c)有 WMCNT,5N 载荷;(d)有 WMCNT,30N 载荷^[47]

Figure 11 0.5m/s sliding wear test model of CB/NBR composite material

(a) without WMCNT, 5N load; (b) without WMCNT, 30N load; (c) with WMCNT, 5N load;
(d) with WMCNT, 30N load^[47]

丁腈橡胶,摩擦系数降低,耐磨性提高,微玻璃鳞片作为片状填料,在双辊作用下平行分布在胶料表面,可以抑制材料表面卷曲磨损而形成脊状颗粒,从而提高橡胶材料耐磨性^[50]。

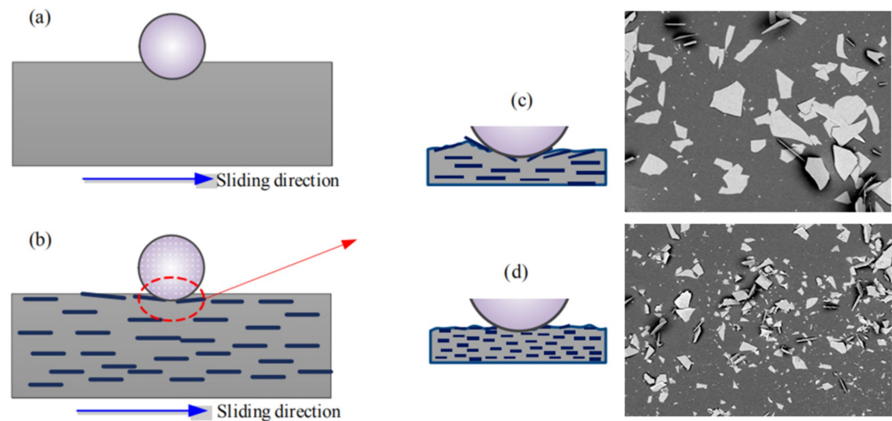


图 12 微玻璃鳞片(GF)填充丁腈橡胶耐磨性机理和 GF 表面分布 SEM 图^[50]

Figure 12 The abrasion resistance mechanism of microglass flakes (GF) filled Nitrile Butadiene Rubber and the SEM image of GF surface distribution^[50]

2.2.4 相界面作用 橡胶材料使用过程中,产生的微裂纹和微裂纹的持续扩展会严重缩短使用寿命。微裂纹产生的原因主要是相界面结合力太弱,周期性形变时,薄弱的填料-填料或填料-橡胶界面被破坏,形成微裂纹,持续形变下裂纹会持续扩展。根据前文对相界面结合方式对橡胶耐磨性的影响机理的概述,Alimardani 等^[51]通过控制界面结合和界面相含量的橡胶复合材料的抗裂纹扩展性能的研究表明,橡胶材料的界面结合方式需要共价键和非共价牺牲键达到平衡,才能提供更好的耐磨性。因此,橡胶加工工艺中常用到偶联剂除了改善两相之间的相容性,还能实现相界面间共价键和非共价牺牲键的平衡。

2.3 表面处理对橡胶材料耐磨性的影响

橡胶材料表面粗糙度影响着耐磨性,表面光滑平整、模量高,耐磨性越好,相反,表面不平整且有很多

肉眼可见的突出点的材料在载荷和剪切力作用下极易产生应力集中,突出位置极易被破坏脱落,耐磨性降低。为此,有学者通过等离子体辐射和表面化学处理对橡胶材料表面进行处理来改善耐磨性,并取得一定的成果。

2.3.1 等离子体表面处理 等离子体技术一直致力于聚合物的表面改性,以提高润湿性、附着力和耐污染性能^[52~54]。近年来已经观察到将离子注入到橡胶材料中会导致分子链交联和断裂的现象,同时离子辐射还会使聚合物表面层收缩并变得光滑,原因是受到离子辐射时的材料表面会释放大量氢原子,不饱和和双键变多,聚合物分子链收缩,如图 13 和 14 所示,橡胶表面经等离子体处理后的样貌变化与辐射时间和辐射量密切相关,一般随着辐射时间和辐射量的增加,橡胶材料表面粗糙度先降低,再出现沟壑或裂纹。Kosinska 等^[55]用低能离子辐射丁腈橡胶后对丁腈橡胶的耐磨性的影响进行了研究,结果表明辐照后的丁腈橡胶耐磨性得到了提高。

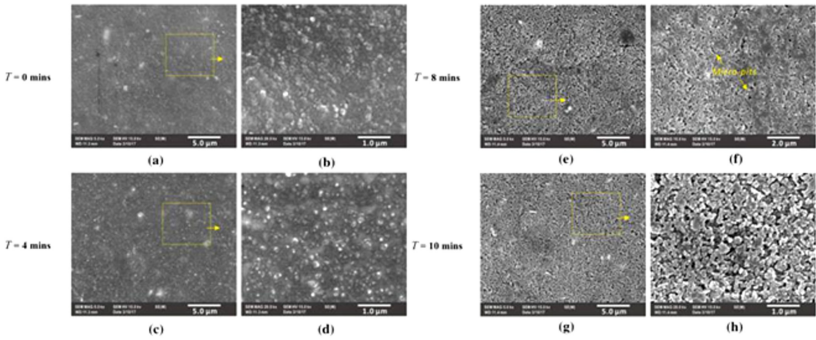


图 13 等离子体处理不同时间后材料表面 SEM 图

(a,b)T=0min;(c,d)T=4min;(e,f)T=8min;(g,h)T=10min^[58]

Figure 13 SEM images of the material surface after plasma treatment for different time

(a,b)T=0min;(c,d)T=4min;(e,f)T=8min;(g,h)T=10min^[58]

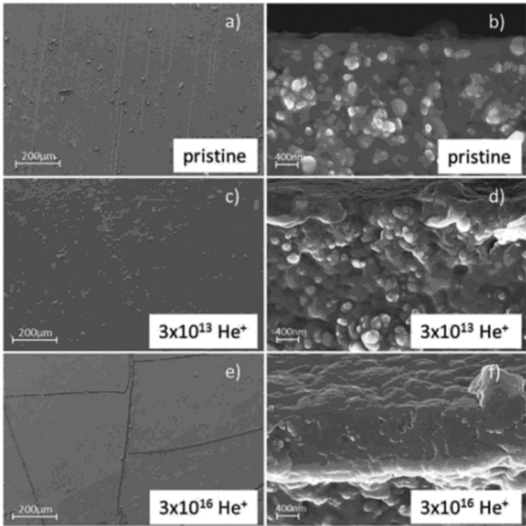


图 14 不同 He⁺ 辐射量材料表面 SEM 图

(a,b)0;(c,d) 3×10^{13} ;(e,f) 3×10^{16} ^[55]

Figure 14 Surface SEM images of materials with different He⁺ radiation doses

(a,b) 0; (c,d) 3×10^{13} ; (e,f) 3×10^{16} ^[55]

另外,等离子体处理后的橡胶表面会形成许多表面活性点,可以提高其附着力^[56],利用这一特征,我们可以将具有耐磨性的微粒以化学结合的方式沉积在橡胶表面,降低橡胶表面的粘性,使粘性摩擦减小,耐磨性能提高。Bai 等^[57]为提高丁腈橡胶(NBR)的摩擦磨损性能,采用 Ar 等离子体增强化学气相沉淀法(PECVD)在丁腈橡胶表面沉积类金刚石(DLC)薄膜。NBR 涂抹 DLC 后,出现典型的微米级补片,与未经等离子体处理的 NBR 比较,摩擦系数降低,耐磨性能提高。

然而,等离子体处理大多需要在低压、高真空条件下进行,条件和成本要求高,许多单位不具有这样的设备和研究条件,为降低等离子体处理的使用条件,Shen 等^[58]尝试在常压下研究空气等离子改性丁腈橡胶的摩擦学性能和损伤机理。等离子体处理开始时,随着辐照时间的延长,表面微突起数量明显增多,高度明显降低,但当处理时间超过阈值,继续处理时,表面的峰值变大,测量峰的数量减少,即随着等离子体处理时间的延长,表面粗糙度先减小后增大。空气等离子改性后的丁腈橡胶表面微突起结构数量增多且变小以及低的表面粗糙度使其耐磨性能增加,但无论怎样简化等离子体处理的条件,对设备的要求还是很高,并且等离子体处理的时间对表面改性的影响很大,特别是处理时间长了之后,许多化学键会断裂,橡胶综合性能显著降低,为此,许多学者通过表面化学改性的方式来改善橡胶材料耐磨性。

2.3.2 表面化学处理 利用橡胶基体特殊官能团的反应性对橡胶表面进行化学改性或直接涂抹具有耐磨性的涂层来改善橡胶材料耐磨性即橡胶材料的表面化学处理。氟以其很强的电负性和表面张力,使其负载在橡胶表面后,橡胶表面的模量和表面能有明显的变化。Zhu 等^[59]研究了直接氟化对丁腈橡胶(NBR)力学性能、表面性能和划伤性能的影响。结果表明,表面氟化是提高橡胶耐划痕槽性能的有效方法,丁腈橡胶氟化后,表面张力增大,橡胶表面收缩,模量相对增大,粗糙度降低,同时促进表层交联密度的增加,耐磨性提高,但是,氟化过度,将导致橡胶表面脆化和降解,从而导致撕裂强度显著降低。

除化学改性橡胶基体表面,将具有耐磨性的涂层直接涂覆在材料表面来改善耐磨性的方式操作更简单,但由于橡胶材料工作时受到负荷和剪切力的作用,导致涂层很容易脱落,目前一般不采用涂覆的方式来改善橡胶材料的耐磨性,但如果能解决涂层易脱落的问题,将有很好的研究前景。

2.4 热效应对橡胶材料耐磨性的影响

橡胶材料形变时其固有的黏弹滞后性及其内部大分子链间、填料与填料间的摩擦,会发生严重的滞后损失,结果是橡胶材料会产生大量能耗,这部分能耗转化为热量使橡胶内部温升升高,但由于橡胶材料的导热系数较小^[60],这些热量若不及时导出,材料表面断裂的分子链在热氧化作用下会发生链式裂解,加速橡胶材料的老化,耐磨性变差。另外,温度升高,橡胶材料模量降低,宏观上会变软,材料表面卷曲磨损增大,磨损变大,耐磨性变差。为解决这些问题,可以从两个方面进行考虑,一是往橡胶基体中添加生热小的填料或具有自润滑性的填料以降低橡胶材料内部的摩擦生热,二是添加导热系数高的填料在橡胶材料中建立导热通路,将热量快速导出,避免热积累问题。

2.4.1 热积累 目前减小橡胶材料生热的填料有高岭土、玄武岩纤维、天然沸石等。以天然沸石为例,天然沸石是一类具有微孔晶体结构的水合硅酸铝,其特殊的多孔结构基于一个三维框架,该框架具有较高的表面体积比。Hassankhani 等^[61]以天然沸石部分代替炭黑来研究对丁苯橡胶性能的影响。结果表明,虽然复合材料的交联密度和力学性能略有下降,但随着天然沸石负载量的增加,复合材料的抗疲劳性能有了显著的提高,同时生热量和磨损损失也有很好的降低。

具有自润滑性的填料可以有效减小界面间的摩擦系数,减小生热。最典型的自润滑性的填料是具有片层结构的补强填料,比如石墨烯。另外,近年来,一系列具有自润滑性质的新型有机物-离子液体被合成且广泛使用,离子液体通过自生润滑性减少了碳纳米材料与摩擦表面的直接接触。Wang 等^[62]用离子液体改性石墨烯来改善氟醚橡胶复合材料的摩擦学性能,通过酰胺化反应和热还原制备了具有蓬松和纳米多孔形貌的离子液体改性石墨烯(TrGO-IL),然后与纯氟醚橡胶混合,与未改性石墨烯比较,交联密度得到提高,更重要的是其摩擦系数和磨损率分别降低了 13.1%和 59.8%。TrGO-IL 改善氟醚橡胶复合材料的摩擦学性能机理如图 15 所示。

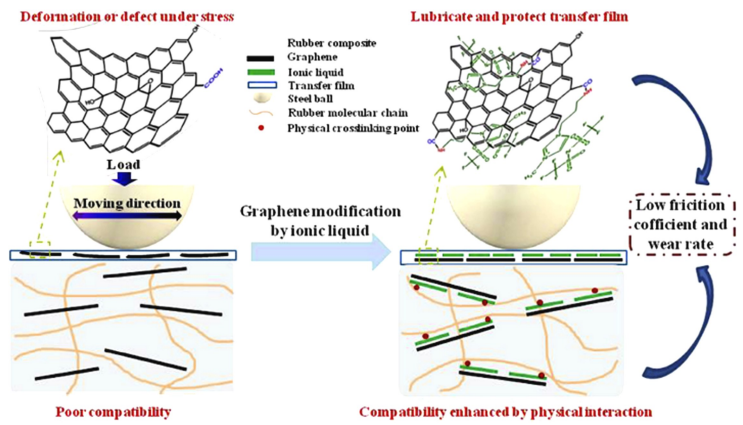


图 15 自润滑性 TrGO-IL 改善氟醚橡胶复合材料摩擦学性能的机理示意图^[62]

Figure 15 The mechanism of self-lubricating TrGO-IL improving the tribological properties of fluoroether rubber composites^[62]

2.4.2 热导率 具备较好导热性的橡胶材料可以将热量快速导出,是减缓橡胶材料表面热氧化降解过程、提高耐磨性的有效途径。对橡胶基体而言,导热系数是极低的,为提高橡胶材料的导热性,必须人为加入导热系数更高的无机或金属离子类导热填料^[63],导热填料虽然可以提高橡胶基体的导热率,但导热粒子易团聚,为获得更高的导热率,需要对导热填料进行表面改性以改善填料与基材之间的相容性^[64],同时还需要通过特别的加工方式使填料按一定的规则排列并在橡胶基体中形成良好的导热通路,导热网络越完善,导热性能越好^[65]。Xue 等^[66]通过制备平面定向氮化硼/硅橡胶复合材料来改善导热性能,如图 16 所示,胶料经双辊开炼机混炼后,填料将沿胶片水平方向排列,用剪刀等距离将胶片剪成条状,再按一定方向排列,进行固化,就可制备具有良好的导热通路的橡胶材料,有效改善导热性能,但是通过这种方法制备的材料力学性能相对较差。

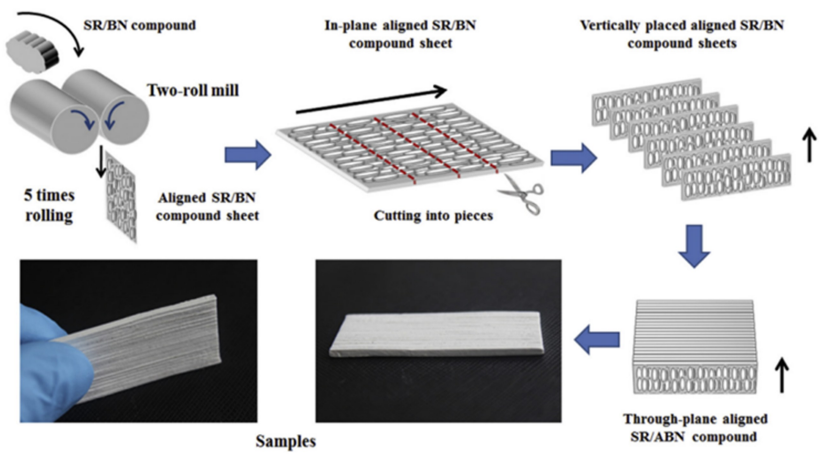


图 16 硅橡胶(SR)/氮化物(ABN)复合材料制备工艺简图^[66]

Figure 16 Schematic diagram of the preparation process of silicone rubber (SR)/nitride (ABN) composite materials^[66]

六方氮化硼(HBN)纳米片具有很高的导热系数,与石墨中六角碳网相似,六方氮化硼中氮和硼也组成六角网状层面,由于不具有共轭双键,不具备导电性,具有反磁性。Zhang 等^[67]将 HBN 纳米片加入到硅橡胶中研究其导热性能,在加工过程中利用一定剪切力诱导取向 HBN 的分布,提高了硅橡胶复合材料的导热性能。如图 17 所示,Shi 等^[68]通过静电作用将磁性 Fe_3O_4 负载到多层石墨烯(MG)填料上,制

备了一种磁性功能化多层石墨烯($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MG}$),再将 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MG}$ 填料共混入硅橡胶中,固化时用外加磁场的方式使 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MG}$ 按磁场方向取向,形成有效的热通道。如图 18 所示,Yang 等^[69]利用聚多巴胺(PDA)将 Al_2O_3 纳米颗粒与 Ag 负载在一起制备了具有高导热系数的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PDA-Ag}$ 杂化纳米颗粒,并将其共混入天然橡胶中研究其导热性能,结果表明,导热性能比纯 NR 提高了两倍。综上,通过构建良好的导热通路可以改善橡胶材料耐磨性,但由于橡胶材料需要在高温高压条件下固化,无法控制填料的分布,为构建导热通路,必须借助外力,除此之外,还可直接添加导热系数很高的金属粒子,比如 Ag 粒子等。

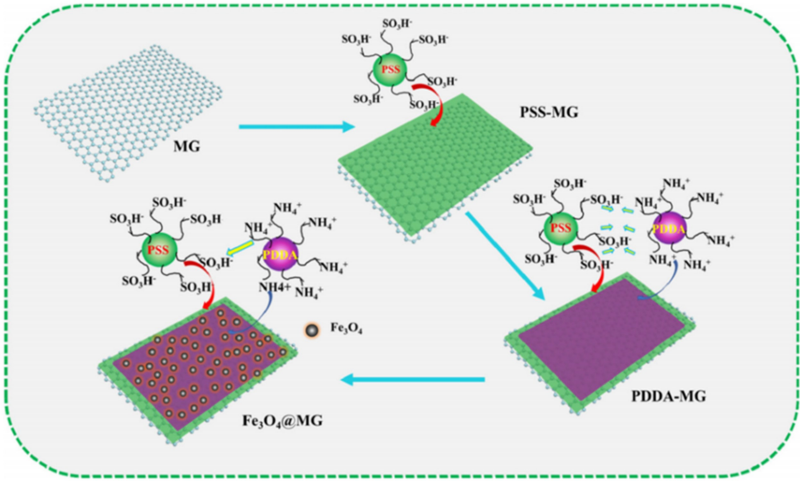


图 17 磁性功能化多层石墨烯($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MG}$)填料制备示意图^[68]

Figure 17 Schematic diagram of preparation of magnetically functionalized multilayer graphene ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MG}$) filler^[68]

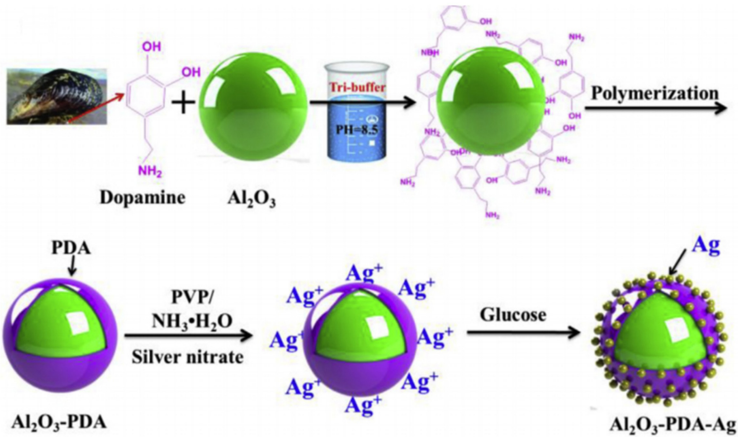


图 18 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PDA-Ag}$ 纳米颗粒制备示意图^[69]

Figure 18 Schematic diagram of preparation of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PDA-Ag}$ nanoparticles^[69]

通过降低橡胶材料热积累的方式来改善耐磨性,在过去一段时间里并不太重视,然而温度对高分子聚合物影响很大,特别是橡胶材料一直无法很好解决的“魔三角”问题,温度升高,橡胶材料会软化,迟滞损失增大,滚动阻力增大,材料在负荷和剪切作用下表面卷曲磨耗增大,磨损增大,耐磨性降低。因此,近几年越来越多的学者通过控制橡胶材料的生热量以及将热积累快速导出的方式来改善橡胶材料的使用寿命,并且也取得了许多的成果。

综上,本文将改善橡胶材料耐磨性四个方面的因素进行了展开说明,并详细阐述了各自的作用机理和补强手段,但它们各自在改善橡胶材料中的优势与劣势还不太明确,表 1 将对该方面进行归纳与总结。

表 1 各因素对改善橡胶材料耐磨性存在的优势和劣势

Table 1 Advantages and disadvantages of various factors for improving the wear resistance of rubber materials		
影响因素	优势	劣势
胶料共混及结晶结构	通过两种或多种橡胶的共混可以实现性能的优势互补,改善橡胶耐磨性的同时不影响其它性能,特别是与具有一定结晶性的杜仲橡胶进行共混后,可以有效阻止裂纹的产生和扩展,起到改善耐磨性的作用;	适用面比较窄。目前汽车轮胎常用的橡胶包括天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶和异戊橡胶,可供选择共混的组合比较少,而侧重点却是通过共混比以及界面相容性来改善耐磨性。
	引入刚性橡胶分子链的同时可以减少填料的使用,从而减少填料微粒对环境的影响。	
补强填料及相界面	补强填料对提高橡胶材料力学性能起着主要的作用,传统的补强填料如炭黑和白炭黑,以其便宜的价格和较好的补强效果被广泛使用,已经具备很好的理论与实践基础,其它性能更优异、价格稍贵的补强填料正在被慢慢开发,具有很大的研究前景。	传统补强填料炭黑和白炭黑的使用量很大,在混炼、固化以及使用过程中对人体健康和环境的影响很大,另外,其它高性能补强填料的价格比较昂贵,只能采用与炭黑或白炭黑共混的方式来控制成本;
		填料与橡胶基体间存在相界面相容性差的问题,为提高相容性,往往需要对填料进行表面改性,特别是添加杂化填料时。
表面处理	通过等离子体和表面化学处理两种方式对橡胶制品进行表面处理,改变其表面结构和粗糙度,起到直接改善橡胶材料耐磨性的作用。	等离子体处理的条件和设备要求很高,很多研究机构不具备这样的条件,另外处理的时间和辐射量对材料表面影响很大;
		表面化学处理则具有一定的局限性,不适用于无活性官能团的材料表面。
热效应	减少热积累并增大热导率可以减少橡胶材料在动态负荷下的迟滞损失及热老化过程,侧面改善橡胶材料的耐磨性,目前关于热效应对橡胶材料耐磨性的影响的研究较小,但热效应对橡胶材料耐磨性的影响是一定存在的,具有很好的研究前景。	生热量小的填料其补强效果可能不佳,耐磨性反而不如传统补强填料;
		受橡胶材料制备工艺的限制,需要特殊的处理方法才能建立良好的导热通路,操作工艺难,且力学性能可能受到影响,因此通过热效应来研究橡胶材料耐磨性面临着巨大的挑战和潜力。

3 总结和展望

本文概述了橡胶材料的磨耗机理,从胶料、填料、表面处理和热效应四个方面介绍了近几年改善橡胶耐磨性的研究进展。根据共混橡胶的研究思路及结晶结构的补强效应,制备具有一定结晶结构的复合橡胶能有效改善橡胶复合材料的耐磨性,例如将杜仲胶等具有结晶性结构的橡胶与非晶橡胶共混等。橡胶材料中炭黑和白炭黑两种传统补强填料具有较好的补强效果,但需解决资源、分散性等相关问题。相关研究显示,粒径小、分散性好、比表面积大、具有自润滑性的填料能更好的改善橡胶耐磨性,且光滑的表面相较于粗糙表面具有更好的耐磨性。通过减少橡胶材料动态负荷下的生热量和提高橡胶材料热导率的方式来降低迟滞效应和热老化过程,能有效改善橡胶材料的耐磨性。

我国是一个汽车保有量很大的国家,每年因汽车轮胎磨耗所产生的微粒污染和废旧轮胎对资源 and 环境造成了很大的负担,发展“绿色橡胶”势在必行。现在已经有学者开始寻找可以替代传统补强填料的生物质填料,如稻壳灰等,但受限于补强效果的制约,仍处于起步阶段。实现废旧轮胎的再利用也是一个值得探讨的问题。橡胶材料是影响“魔三角”性能的重要因素^[70,71],制备兼具高耐磨性、高抗湿滑性和低滚

动阻力的橡胶材料仍然是一个严峻的考验。未来,发展生物质填料、橡胶的高效高质再生利用、解决“魔三角”难题等都将强力推进橡胶材料的可持续发展。

参考文献:

[1] Kole P J, Löhr A J, Van Belleghem F G A J, Ragas Ad M J. Int J Environ Res Public Health, 2017, 14(10): 1265.

[2] Stupak P R, Donovan J A. J Mater Sci, 1988, 23(6): 2230~2242.

[3] 游海军, 刘莉. 胶体与聚合物, 2015, 33(3):110~112.

[4] Sreelekshmi R V, Brahmakumar M, Sudha J D, Ravindranatha Menon A R. Appl Clay Sci, 2017, 141: 171~179.

[5] Prasopnatra P, Sirisinha C, Sae-Oui P. KGK-Kaut Gummi Kunst, 2016, 69(1/2):28~32.

[6] Dasgupta S, Agrawal S L, Bandyopadhyay S, Chakraborty S, Mukhopadhyay R, Malkani R K, Ameta S C. Polym Test, 2008, 27(3): 277~283.

[7] 樊云峰, 温达. 橡胶工业, 2003(3):180~185.

[8] 王京通, 张新军. 橡胶科技, 2015(3):11~14.

[9] 谭海生, 杨劲松, 陈鹰. 弹性体, 1998(3):32~36.

[10] Hassankhani H, Atashi H, Mohebbi-Kalhori D. Iran Polym J, 2018, 27(8): 555~561.

[11] Thavamani P, Bhowmick A K. J Mater Sci, 1993, 28(5): 1351~1359.

[12] 王作龄. 世界橡胶工业, 2007, 34(6):19~27.

[13] 单春鹏. 有机蒙脱土在橡胶中的耐磨机理及应用研究[D]. 青岛:青岛大学, 2011.

[14] PULFORD, C. T. R. Rubber Chem Technol, 1985, 58.

[15] Gent A N, Pulford C T R. J Appl Polym Sci, 1983, 28(3): 943~960.

[16] Merabia S, Sotta P, Long D R. Macromol, 2008, 41(21): 8252~8266.

[17] 摩尔, DF.). 摩擦学原理和应用. 北京:机械工业出版社, 1982, 21~67.

[18] 周寒梅. 不可移动胶对硅橡胶/白炭黑动态力学性能的影响研究. 绵阳:西南科技大学, 2016.

[19] Chandrasekaran M, Batchelor A W. Wear, 1997, 211(1): 35~43.

[20] Qiao H, Xu W, Chao M, Liu J, Lei W, Zhou X, Wang R, Zhang L. Ind Eng Chem Res, 2017, 56(4): 881~889.

[21] Liu J, Wang S, Tang Z, Jing H, Guo B, Huang G. Macromol, 2016, 49(22): 8593~8604.

[22] 聂恒凯, 侯亚合. 橡胶材料与配方. 北京:化学工业出版社, 2015, 9~21.

[23] Li J, Lu Y, Jin Z, Zhang L. J Appl Polym Sci, 2019, 136(16):47421.

[24] Joly S, Garnaud G, Ollitrault R, Bokobza L. Chem Mater, 2002, 14(10): 4202~4208.

[25] 朱峰. 杜仲胶替代部分天然橡胶制备高耐磨型轮胎胶料的研究. 西安:西北工业大学, 2006.

[26] Zhao J, Zhang H, Ma C, Han H, Sun R, Xie M. Journal of Polymer Science Part A: Polym Chem, 2019, 57(11): 1247~1255.

[27] Zhang X, Cui H, Song L, Ren H, Wang R, He A. Compos Sci Technol, 2018, 158: 156~163.

[28] Wang H, Zhang J, Ma Y, Wang R, He A. Chem J Chin Univ-Chin, 2017, 38(11): 2095~2101.

[29] Le Cam J B, Toussaint E. Macromol, 2010, 43(10): 4708~4714.

[30] Rublon P, Huneau B, Saintier N, Beurrot S, Leygue A, Verron E, Mocuta C, Thiaudiere D, Berghezan D. J Synch Radiat, 2013, 20(1): 105~109.

[31] Ondrušová D, Kopcová M, Pajtášová M, Ďurčecová M, Čechová M, Jankurová Z, Jóna E. Univ Rev, 2012, 6(2): 63~66.

[32] Mihara S. Univ Twente, 2009, 3: 1~167.

[33] Al-Ghamdi A M S, Mark J E. Polym Bull, 1988, 20(6): 537~542.

[34] Kucherskii A M. Polym Test, 2005, 24(6): 733~738.

[35] Wang C, Chang T, Bian H, Zhang L. Polym Polym Compos, 2019, 27(3): 135~142.

[36] Song J, Tian K, Ma L, Li W, Yao S. Int J Heat Mass Transfer, 2019, 137: 184~191.

[37] Zhu H, Wang Z, Huang X, Wang F, Kong L, Guo B, Ding T. Composites Part B, 2019: 107027.

[38] Xia L, Wang Y, Ma Z, Du A, Qiu G, Xin Z. Polym Adv Technol, 2017, 28(1): 94~101.

[39] Payne A R. Journal of Appl Polym Sci, 1963, 6(19):57~63.

[40] Tian Q, Mao Y, Zhang C, Wang Y, Li X, Ding T. Micro Nano Lett, 2017, 12(12): 949~954.

[41] Yokoi T, Sakamoto Y, Terasaki O, Kubota Y, Okubo T, Tatsumi T. J Am Chem Soc, 2006, 128(42):13664~13665.

[42] Xia L, Song J, Wang H, Kan Z. J Appl Polym Sci, 2019: 47449.

[43] Galimberti M, Coombs M, Riccio P, Ricco T, Passera S, Pandini S, Conzatti L, Ravasio A, Tritto I. Macromol Mater Eng, 2013,

- 298(2): 241~251.
- [44] 宋君萍, 田开艳, 李锡腾, 王一雯, 马连湘. 橡胶工业, 2019, 66(6):430~434.
- [45] Valentini L, Bon S B, López-Manchado M A, Verdejo R, PappaLardo L, Bolognini A, Alvino A, Borsini S, Berardo A, Pugno N M. Compos Sci Technol, 2016, 128: 123~130.
- [46] 陈利, 庞秀江, 赵健, 于广冰. 橡胶工业, 2018, 65(11):35~38.
- [47] Jansinak S, Markpin T, Wimolmala E, Mahathanabodee S, Sombatsompop N. J Reinf Plast Compos, 2018, 37(20): 1255~1266.
- [48] Song J, Li X, Tian K, Tian K, Ma L, Li W, Yao S. Chin J Chem Eng, 2019, 27(4): 928~934.
- [49] Guo Y, Zhang Z, Cao Z, Wang D. Mater Today Commun, 2019, 19: 366~373.
- [50] Guo Y, Tan H, Cao Z, Cao Z, Wang D, Zhang S. Polym, 2018, 10(7): 705.
- [51] Alimardani M, Razzaghi-Kashani M, Koch T. J Polym Res, 2019, 26(2): 47.
- [52] Syromotina D S, Surmenev R A, Surmeneva M A, Boyandin A N, Nikolaeva E D, Prymak O, Epple M, Ulbricht M, Oehr C, Volova T G. Mater Sci Eng: C, 2016, 62: 450~457.
- [53] Li C Y, Liao Y C. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8(18): 11868~11874.
- [54] Watkins L M, Lee A F, Moir J W B, Wilson K. ACS Biomater Sci Eng, 2017, 3(1): 88~94.
- [55] Kosinska A, Jagielski J, Ostaszewska U, Wyszowska E, Clozel M, Kurpaska L, Nucl Instrum Meth B, 2019, 443: 15~18.
- [56] Tyczkowski J, Makowski P, Krawczyk-Kłys I, Wojcik J. J Adhes Sci Technol, 2012, 26(6): 841~859.
- [57] Bai C, Liang A, Cao Z, Qiang L, Zhang J. Diamond Relat Mater, 2018, 89: 84~93.
- [58] Shen M, Zhang Z, Peng X, Lin X. Appl Phys A, 2017, 123(9): 601.
- [59] Zhu Z, Xia Y, Niu G, Liu J, Wang C, Jiang H. Wear, 2017, 376: 1314~1320.
- [60] 罗斯瓏. 传热学基础手册. 北京:科学出版社, 1992, 25~27.
- [61] Hassankhani H, Atashi H, Mohebbi-Kalhor D. Iranian Polym J, 2018, 27(8): 555~561.
- [62] Wang H, Zhang H, Zhang J, Zhao Y. Compos Sci Technol, 2019, 170: 109~115.
- [63] 邹文奇, 温变英. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(7):178~183.
- [64] Abboud M, Turner M, Duguet E, Fontanille M. J Mater Chem, 1997, 7(8): 1527~1532.
- [65] 冯娟娟. 碳纳米管定向填充天然橡胶导热性能的实验研究. 青岛:青岛科技大学, 2014.
- [66] Xue Y, Li X, Wang H, Zhao F, Zhang D, Chen Y. Mater Des, 2019, 165: 107580.
- [67] Zhong B, Zou J, An L, Ji C, Huang X, Liu W, Yu Y, Wang H, Wen G, Zhao K. Compos Part A, 2019, 127: 105629.
- [68] Shi Y, Ma W, Wu L, Hu D, Mo J, Yang B, Zhang S, Zhang Z. J Appl Polym Sci, 2019, 136(37): 47951.
- [69] Yang D, Ni Y, Liang Y, Li B, Ma H, Zhang L. Compos Sci Technol, 2019, 180: 86~93.
- [70] Hein H R, Akutagawa K, Heguri H, Yamagishi N. ATZ World Wide eMag, 2011, 113(6): 36~41.
- [71] Yang J, Wang G, Wan Z, Liang C, Zhou H. Int J Automot Technol, 2016, 17(4):639~649.

Research Progress of Wear Resistance of Rubber Materials

YANG Zhen, XIONG Yu-zhu *

(College of materials and metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract:In recent years, with the rapid development of my country's automotive, aerospace, military and other fields, the requirements for the performance of rubber parts have become higher and higher, especially in the high wear resistance of rubber. This paper summarizes the wear mechanism of rubber materials, and analyzes the factors affecting the wear resistance of rubber, such as Payne effect, internal friction, the generation and propagation of microcracks, and the surface structure of tread rubber. This paper introduces the research status of improving the wear resistance of rubber tire in recent years from four aspects: the blending and crystal structure of rubber compound, the binding effect of reinforcing filler and interphase interface, the surface treatment of tread rubber, the thermal effect and heat conduction of rubber tire, discusses the difficulties in the research of the wear resistance of rubber tire at present, and the related thinking of improving the wear resistance of rubber tire in the future.

Key words:Rubber matrix; Filler; Wear resistance; Wear mechanism; Surface treatment; Thermal effect