

应用理论

天然橡胶/顺丁橡胶并用胶的耐磨性能与磨屑分形维数的关联性

关 趁¹, 薛风先², 王泽鹏^{1*}, 杨 剑¹, 韩晓莹¹

(1. 青岛科技大学 机电工程学院, 山东 青岛 266061; 2. 山东科技大学 交通学院, 山东 青岛 266590)

摘要: 对不同并用比的天然橡胶(NR)/顺丁橡胶(BR)并用胶进行阿克隆磨耗试验, 并表征和计算NR/BR并用胶的磨屑分形维数, 探究NR/BR并用胶的耐磨性能与磨屑分形维数的关联性。结果表明: 随着NR/BR并用比的增大, NR/BR并用胶的阿克隆磨耗量先减小后增大, NR/BR并用比为60/40时并用胶的阿克隆磨耗量最小; NR/BR并用胶的磨屑分形维数先增大后减小, NR/BR并用比为60/40时磨屑分形维数最大, NR/BR并用胶的磨屑分形维数与阿克隆磨耗量的变化趋势相反; NR/BR并用胶的磨屑团聚程度越大, 磨屑基团分形维数越大。

关键词: 天然橡胶; 顺丁橡胶; 并用胶; 磨屑; 分形维数; 耐磨性能

中图分类号: TQ330.1⁺2

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2024)03-0171-07

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2024.03.0171



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

汽车轮胎磨损产生的灰尘和微粒是空气污染的重要来源, 磨屑进入水中还会对部分生物产生毒性, 导致其生长异常, 提高轮胎的耐磨性能是橡胶行业亟需解决的重要课题^[1-3]。针对胶料的磨损机理及磨损特性, 国内外学者从配方、使用条件及磨屑形貌等方面开展了广泛和深入的研究。裴家庆等^[4]发现在胶料中添加碳纳米管可以有效减少粒径 $\leq 3\text{ }\mu\text{m}$ 的磨屑, H. YAN等^[5]发现以改性白炭黑代替白炭黑添加到胶料中可以有效减少PM_{2.5}和PM₁₀排放量, 吴立康^[6]发现在胶料中添加软化剂可以减小磨屑粒径, 这说明填料对胶料的磨屑数量和粒径分布有重要影响。刘金朋等^[7-10]根据轮胎的使用条件对胎面的磨损表面和磨屑表面形貌及磨屑粒度的影响, 探究了胎面的磨屑产生机理和粒径分布。杨兆春等^[10]运用计算机图像分析技术对胶料的磨屑进行图像处理, 结果显示胶料的磨屑形状因子大致呈正态分布, 这为进一步揭

示胶料的磨损机理和改善胶料的耐磨性能打下了基础。

天然橡胶(NR)具有较高的拉伸强度和撕裂强度^[11], 而顺丁橡胶(BR)具有优异的耐磨性能, 两者并用可充分发挥各自的优点, 并用胶的耐磨性能优异, 综合性能良好^[12]。本工作对NR/BR并用胶进行阿克隆磨耗试验, 运用分形理论对并用胶的磨屑形态和磨耗表面进行表征, 分析NR/BR并用胶的耐磨性能与磨屑分形维数的关联性。

1 实验

1.1 原材料

NR(SCR1)、BR9000、炭黑N220、氧化锌、硬脂酸、偶联剂Si69、芳烃油、防老剂4020NA、防老剂A、硫黄和促进剂NOBS均为市售品。

1.2 主要设备与仪器

BL-6175-BL型两辊开炼机, 东莞市宝轮精

基金项目: 山东省自然科学基金资助项目(ZR2019MEM050)

作者简介: 关趁(1997—), 男, 河南新乡人, 青岛科技大学硕士研究生, 主要从事橡胶复合材料的研究。

***通信联系人** (wzp_ww1@126.com)

引用本文: 关趁, 薛风先, 王泽鹏, 等. 天然橡胶/顺丁橡胶并用胶的耐磨性能与磨屑分形维数的关联性[J]. 橡胶工业, 2024, 71(3): 171-177.

Citation: GUAN Chen, XUE Fengxian, WANG Zepeng, et al. Correlation between wear resistance and wear debris fractal dimensions of NR/BR blends[J]. China Rubber Industry, 2024, 71(3): 171-177.

密检测仪器有限公司产品;X(S)K-160型开炼机,上海双翼橡塑机械有限公司产品;MDR2000型无转子硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;HS-100T-2型橡胶硫化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品;GT-7012-A型阿克隆磨耗试验机,高铁检测仪器有限公司产品;101型鼓风干燥箱,泰州市天泰电热仪器厂产品;XB-220A型直读式比重天平,上海天美天平仪器有限公司产品;LEXTOLS4100型三维(3D)激光扫描共聚焦显微镜(LSCM),日本奥林巴斯公司产品;SU8010型扫描电子显微镜(SEM),日立高新技术公司产品。

1.3 配方

胶料配方(用量/份)为:NR 变量,BR 变量,炭黑N220 50,氧化锌 5,硬脂酸 2,偶联剂Si69 1.5,芳烃油 8,防老剂4020 1.5,防老剂A 1,硫黄 1.5,促进剂NOBS 1.5。

1[#]—5[#]配方中NR/BR并用比分别为30/70,40/60,50/50,60/40,70/30。

1.4 试样制备

胶料的一段混炼在密炼机中进行,密炼机的密炼室温度达到100℃后先加入NR和BR,然后依次加入炭黑、芳烃油、偶联剂Si69、氧化锌、硬脂酸、防老剂A和防老剂4020NA,混炼均匀后下料至开炼机上进行二段混炼,即在一段混炼胶中加入促进剂NOBS和硫黄并混炼均匀后下片。混炼胶冷却至室温后装袋,停放24 h。

混炼胶在无转子硫化仪中测定 t_{90} ,在硫化机上硫化,硫化条件为150℃/10.5 MPa×1.3 t_{90} 。

1.5 测试分析

(1)阿克隆磨耗量按照GB/T 1689—2014进行测定。先将试样固定到阿克隆磨耗机上进行预磨,为了更好地收集试样的磨屑需适当调整磨耗机的毛刷位置,以消除试样表面与砂轮接触不紧密的部分,增大试样与砂轮的接触面积,保证磨耗效果;称量预磨试样的质量(记为 m_1),精确到0.001 g;清理磨耗机砂轮和毛刷,磨屑收集在磨耗机下方的磨屑收集装置中。将试样再次固定到磨耗机上进行磨耗试验,设置砂轮转数为3 418,磨耗总里程为1.61 km,试验结束后清理并收集试样的磨屑,称量磨耗试样的质量(记为 m_2),精确到0.001 g。由式(1)计算试样的磨耗量(取3次测试的平均值):

$$\Delta V = \frac{m_1 - m_2}{\rho} \quad (1)$$

式中: ΔV 为试样的阿克隆磨耗量, cm^3 ; ρ 为试样的密度, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

(2)用LSCM观察试样的磨耗表面3D形貌。

(3)对阿克隆磨耗试验收集的试样的磨屑进行表面真空镀金后,利用SEM观察磨屑形貌,运用Matlab软件对磨屑SEM图像进行处理和数据计算,得到磨屑分形维数。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

不同并用比的NR/BR并用胶的硫化特性如表1所示。

表1 NR/BR并用胶的硫化特性

Tab. 1 Vulcanization characteristics of NR/BR blends

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	1.79	1.62	2.26	1.60	1.44
$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	14.10	14.84	15.75	15.45	15.28
$F_{\max} - F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	12.31	13.22	13.49	13.85	13.84
t_{10}/min	5.39	4.63	4.08	4.22	4.73
t_{90}/min	14.02	13.39	10.71	11.69	12.95

$F_{\max} - F_L$ 可以反映胶料的交联密度,而胶料的耐磨性能主要受交联密度的影响。从表1可以看出,随着NR/BR并用比的增大,并用胶的 t_{10} 和 t_{90} 先缩短后延长, $F_{\max} - F_L$ 先增大后减小,NR/BR并用比为60/40时并用胶的 $F_{\max} - F_L$ 最大。

2.2 耐磨性能

1[#]—5[#]配方NR/BR并用胶的阿克隆磨耗量分别为0.163,0.146,0.136,0.104和0.109 cm^3 。可以看出,常温条件下随着NR/BR并用比的增大,并用胶的阿克隆磨耗量先减小后增大,这表明NR/BR并用胶的耐磨性能先提高后降低,NR/BR并用比为60/40时并用胶的耐磨性能最好,此时两种橡胶的分子耦合效果最好。

胶料的磨损程度可以通过表面磨损形貌来表征。采用LSCM提取的阿克隆磨耗试验后NR/BR并用胶的磨损表面3D形貌如图1所示。

阿克隆磨耗试验是周期性的运动过程,在磨耗过程中胶料的表面会发生形变和迁移,当应力作用消失时会因胶料的弹性而恢复部分形变和迁

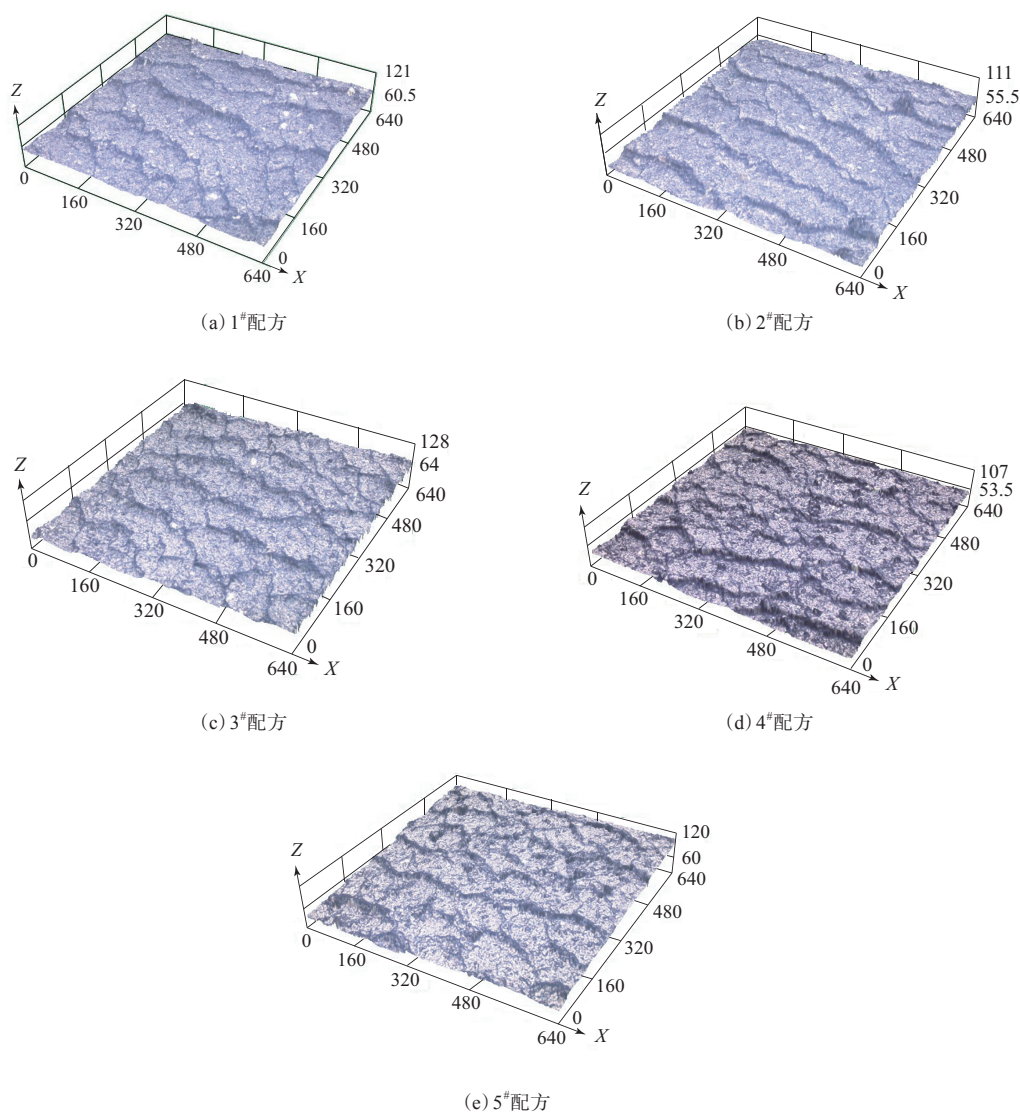


图1 NR/BR并用胶的磨损表面3D形貌

Fig. 1 Wear surface 3D morphologies of NR/BR blends

移,因此在磨耗初期,胶料的磨损表面呈现的是间距较小的微观山脊状磨纹,随着磨耗的持续进行,微观磨纹逐渐扩展为间距较大的宏观山脊状磨纹。由图1可以看出,NR/BR并用胶的磨损表面呈现山脊状层叠磨纹,这是由于磨损产生的剪切应力在并用胶表面的缺陷和裂纹处发生应力集中所致。1#配方NR/BR并用胶表面的山脊状磨纹的两条脊距离最大,表明其耐磨性能最差;随着NR/BR并用比的增大,2#—4#配方NR/BR并用胶表面的两条脊距离越来越小,表明并用胶的耐磨性能逐渐提高,其中4#和5#配方并用胶的磨损表面3D形貌接近。NR/BR并用胶磨损表面的3D形貌的变化规

律反映的耐磨性能变化趋势与阿克隆磨耗试验结果具有一致性。

2.3 磨屑形貌分析

胶料的磨屑产生与胶料的拉伸强度和撕裂强度有关。磨耗过程中的拉伸作用使得胶料的磨损表面的山脊状磨纹逐渐变宽,撕裂作用使得山脊状磨纹从磨损表面脱落,形成磨屑^[13]。

采用SEM提取不同粒径的1#配方NR/BR并用胶的单个磨屑表面形貌,如图2所示。

从图2可以看出:NR/BR并用胶的微小磨屑[如图2(a)所示]表面呈现层层堆叠,这是由于并用胶磨屑在周期性的磨耗过程中反复受到拉伸剪切

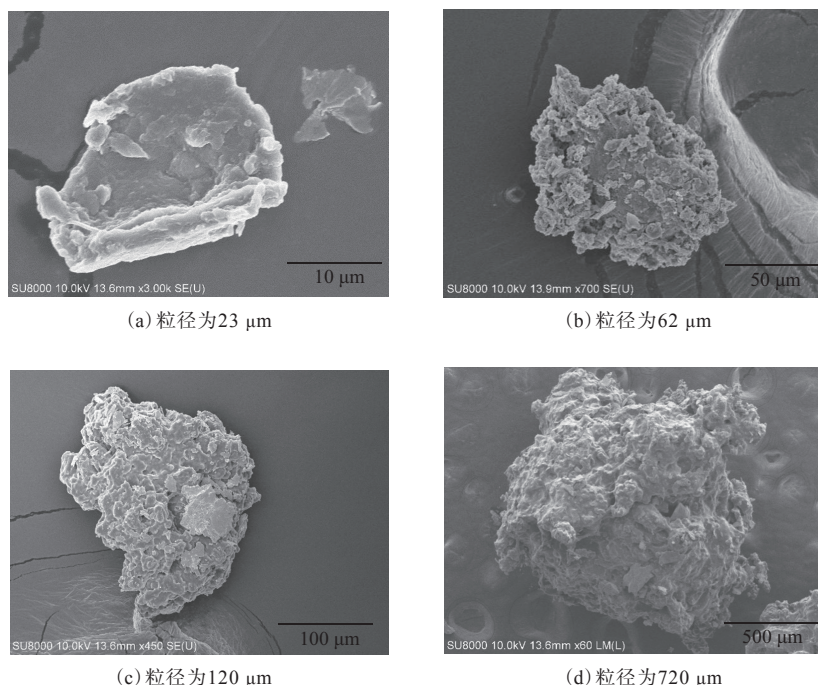


图2 NR/BR并用胶的磨屑表面形貌

Fig. 2 Wear debris surface morphologies of NR/BR blends

应力所致;NR/BR并用胶的较大磨屑[如图2(b)和(c)所示]表面呈絮状,这是由于在周期性的磨耗过程中并用胶的磨损表面的微小磨屑相互粘连,进而形成表面凹凸不平的较大磨屑;范德华力和库仑力的作用会导致NR/BR并用胶的磨屑间极易团聚形成球团[如图2(d)所示]。

2.4 磨屑分形特征

分形维数在分析自然界中无法通过平面几何分析的复杂物体方面具有重要作用,可以在图像处理、模式识别和计算机图形学等不同领域提供指示性应用^[14]。本工作运用盒维数算法计算分析磨屑的分形维数,即盒维数。盒维数算法是将图像定义为二维函数 $f(x,y)$,称为振幅函数,也叫亮点函数,通过采样获取 $[m,n]$ 矩阵数组,矩阵数组的元素代表 (x,y) 的像素值。

盒子计数法可用于测定颗粒分布和计算自相似性图形分形维数,其原理是用边长为 ε 的网格覆盖被测图形,计算出与图像重叠的网格数 N_ε ,随着 ε 的不断缩短, N_ε 与 ε 之间的关系如下:

$$N_\varepsilon = L\varepsilon^{-D} \quad (2)$$

式中, L 为常数, D 为分形维数。

再对对数函数曲线进行线性回归,得到斜率 k , k 与 D 的换算公式如下:

$$D = -k = -\lim_{\varepsilon \rightarrow \infty} \frac{\log_2 N_\varepsilon}{\log_2 \varepsilon} \quad (3)$$

计算NR/BR并用胶的磨屑盒维数时,首先利用Matlab软件编写程序对磨屑图像进行处理,然后利用FracLab软件进行运算,以获得磨屑分形特征参数,以任一磨屑为例演示试验过程如下。

(1) 图像预处理。对磨屑图像进行预处理的过程如图3所示,采用Matlab软件中的imread功能读取原始磨屑图像,去除原始图像中的数字和文字,再对图像进行灰度处理,然后在灰度图像中添加噪声,采用二维中值滤波对受到噪声干扰的图像进行去噪,最后对去噪后的图像进行黑白二值化处理,其中白色区域为1,黑色区域为0,并将二值数据转换为数据型数据。

(2) 采用Matlab软件将分形对数函数曲线拟合成直线函数,如图4所示,再根据公式(3)计算,可得该磨屑分形维数。

2.4.1 磨屑分形维数

为探究NR/BR并用胶的磨屑分形维数与耐磨性能之间的关联性,取1[#]—5[#]配方NR/BR并用胶的磨屑的SEM图像,每个配方取10个平行试样,分别计算出1[#]—5[#]配方NR/BR并用胶的磨屑平均分形

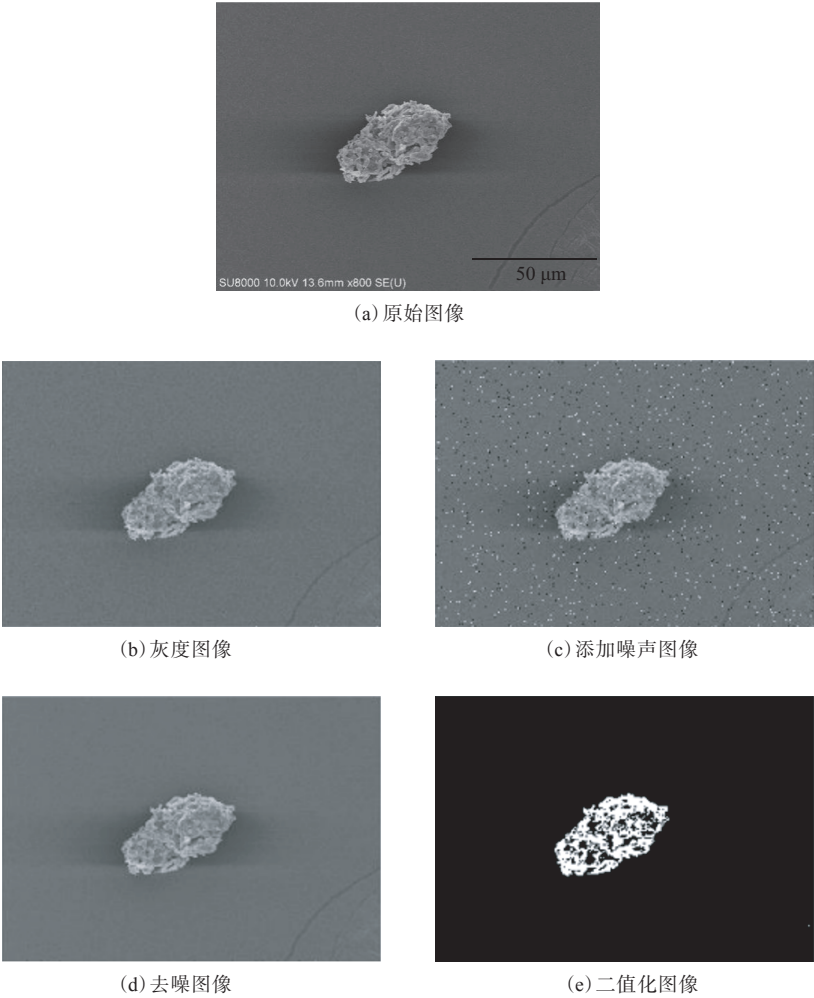


图3 磨屑图像预处理过程

Fig. 3 Wear debris image preprocessing process

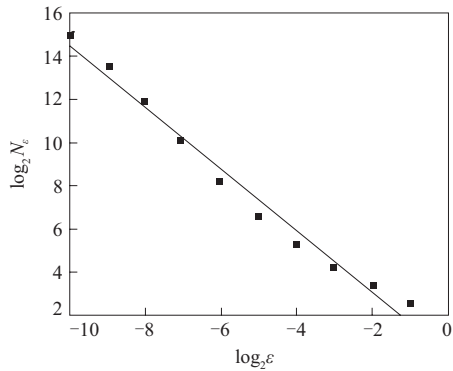


图4 Matlab软件拟合的磨屑分形直线函数

Fig. 4 Wear debris fractal line function fitted by Matlab software

维数分别为1.590 9,1.620 79,1.639 5,1.701 8和1.646 4。可以看出:随着NR/BR并用比的增大,NR/BR并用胶的磨屑平均分形维数呈先增大后减

小的趋势;当NR/BR并用比从30/70增大到60/40时,并用胶的磨屑平均分形维数逐渐增大,而阿克隆磨耗量逐渐减小,并用胶的耐磨性能越来越优异;当NR/BR并用比从60/40增大到70/30时,并用胶的磨屑平均分形维数减小,而阿克隆磨耗量增大,并用胶的耐磨性能变差。

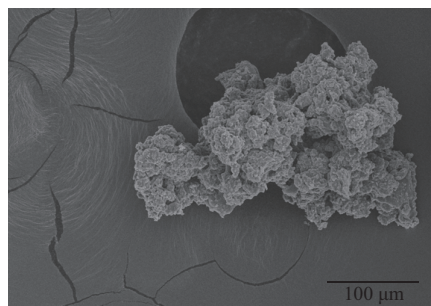
由此可见,NR/BR并用胶的磨屑平均分形维数与阿克隆磨耗量呈反比关系,与耐磨性能一致,这表明NR/BR并用胶的耐磨性能与磨屑分形维数之间存在着密切的关联性。

2.4.2 磨屑基团分形维数

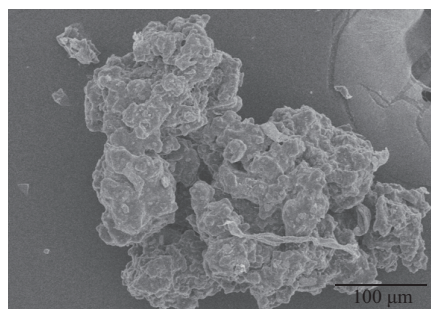
胶料磨屑之间存在范德华力和库仑力,这导致胶料的磨屑易产生团聚现象,形成磨屑基团,且随着时间的延长,磨屑团聚程度逐渐增大。团聚的过程决定了磨屑基团形态特征,由同一基元

迭代而成的微粒团具有稳定的几何形态和质量分布,在统计学上则具有自相似性,因此可运用分形理论中的盒子计数法计算磨屑基团分形维数,研究其形成过程。

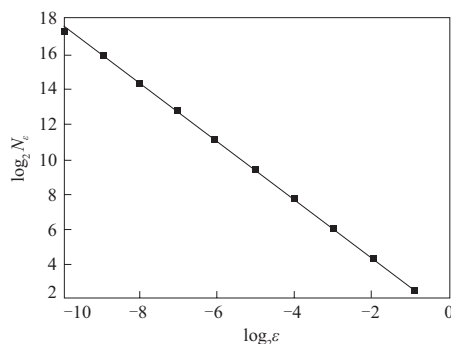
在4[#]配方NR/BR并用胶的磨屑中选取两个团



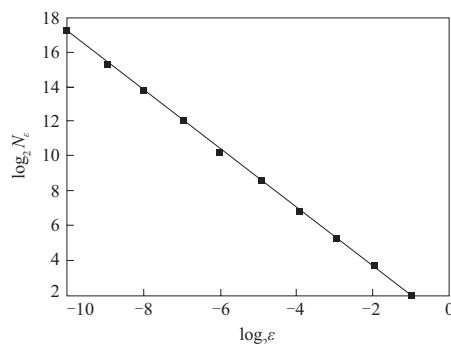
(a) 磨屑基团一图像



(c) 磨屑基团二图像



(b) 磨屑基团一分形直线函数



(d) 磨屑基团二分形直线函数

图5 磨屑基团图像及分形直线函数

Fig. 5 Wear debris group images and fractal linear functions

程度不同,分形维数也不同,图5(c)中磨屑基团团聚程度大于图5(a)中的磨屑基团,其分形维数也大于图5(a)中的磨屑基团,说明磨屑团聚现象越明显,磨屑基团分形维数越大,可见NR/BR并用胶的磨屑基团分形维数可直接反映磨屑团聚程度。

3 结论

(1) 随着NR/BR并用比的增大,NR/BR并用胶的阿克隆磨耗量先减小后增大,NR/BR并用比为60/40时并用胶的阿克隆磨耗量最小。

(2) NR/BR并用胶的耐磨性能与磨屑分形维数之间存在密切的关联性。随着NR/BR并用比的增大,NR/BR并用胶的磨屑分形维数先增大后减小,NR/BR并用比为60/40时磨屑分形维数最大,NR/BR并用胶的磨屑分形维数与阿克隆磨耗量的

聚程度不同的磨屑基团,采用SEM提取磨屑基团图像,如图5(a)和(c)所示;利用Matlab软件对磨屑基团图像进行处理和计算,得到拟合直线函数,如图5(b)和(d)所示。

从图5(a)和(c)可以看出,两个磨屑基团团聚

变化趋势相反。

(3) NR/BR并用胶的磨屑基团分形维数可以反映磨屑团聚程度,磨屑团聚程度越大,磨屑基团分形维数越大。

参考文献:

- [1] 杨桢,熊玉竹. 橡胶材料耐磨性能研究进展[J]. 高分子通报, 2020 (9): 15-30.
YANG Z, XIONG Y Z. Research progress of wear resistance of rubber materials[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2020 (9): 15-30.
- [2] ZHOU H, YAN M, LIU Y, et al. Toxicity of tire wear particles and the leachates to microorganisms in marine sediments[J]. Environmental Pollution, 2022, 309: 119744.
- [3] ANNA W, GÖRAN D. Occurrence and effects of tire wear particles in the environment—A critical review and an initial risk assessment[J]. Environmental Pollution, 2008, 157: 1-11.
- [4] 裴家庆, 黄海波, 李超, 等. 碳纳米管复合橡胶磨损颗粒影响因素

- 的试验研究[J]. 摩擦学学报, 2022, 42(4): 742–750.
- PEI J Q, HUANG H B, LI C, et al. Experimental study on influence factors of wear particles in carbon nanotube composite rubber[J]. Tribology, 2022, 42(4): 742–750.
- [5] YAN H, ZHANG L Q, LIU L, et al. Investigation of the external conditions and material compositions affecting the formation mechanism and size distribution of tire wear particles[J]. Atmospheric Environment, 2021, 244: 118018.
- [6] 吴立康. 航空轮胎橡胶材料摩擦磨损实验与分子动力学模拟研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2020.
- WU L K. Friction and wear experiment and molecular dynamics simulation of rubber materials for aircraft tyres[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2020.
- [7] 刘金朋. 轮胎磨损颗粒物形貌及产生机理的实验研究[D]. 宁波: 宁波大学, 2018.
- LIU J P. Experimental study on morphology and formation mechanism of tire wear particles[D]. Ningbo: Ningbo University, 2018.
- [8] CHANG X D, HUANG H B, JIAO R N, et al. Experimental investigation on the characteristics of tire wear particles under different non-vehicle operating parameters[J]. Tribology International, 2020, 150: 106354.
- [9] KIM G, LEE S. Characteristics of tire wear particles generated by a tire simulator under various driving conditions[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(21): 12153–12161.
- [10] 杨兆春, 宋德福. 线接触条件下橡胶磨屑的计算机图像分析[J]. 石油化工高等学校学报, 1999, 12(4): 69–71.
- YANG Z C, SONG D F. Computer image analysis of debris of rubber by a line contact[J]. Journal of Petrochemical Universities, 1999, 12(4): 69–71.
- [11] 李汉堂. 绿色轮胎的开发及其发展前景(上)[J]. 橡塑技术与装备, 2007, 33(6): 18–25.
- LI H T. Green tire development and its development in feature (part one)[J]. China Rubber/Plastics Technology and Equipment, 2007, 33(6): 18–25.
- [12] 彭俊彪. 炭黑分布对天然橡胶/顺丁橡胶并用胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2018, 65(1): 60–63.
- PENG J B. Effects of carbon black distribution on properties of NR/BR blend[J]. China Rubber Industry, 2018, 65(1): 60–63.
- [13] 王泽鹏, 张福顺, 马连湘, 等. 橡胶磨耗表面形貌及结构研究[J]. 工程热物理学报, 2019, 40(8): 1857–1862.
- WANG Z P, ZHANG F S, MA L X, et al. Study on the surface morphology and structure of rubber wear[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2019, 40(8): 1857–1862.
- [14] NAYAK S R, MISHRA J, PALAI G. Analysing roughness of surface through fractal dimension: A review[J]. Image and Vision Computing, 2019, 89: 21–34.

收稿日期: 2023–11–16

Correlation between Wear Resistance and Wear Debris Fractal Dimensions of NR/BR Blends

GUAN Chen¹, XUE Fengxian², WANG Zepeng¹, YANG Jian¹, HAN Xiaoying¹

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China; 2. Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

Abstract: The Akron abrasion test was carried out on natural rubber (NR) / *cis*-1, 4-polybutadiene rubber (BR) blends with different blending ratios, and the wear debris fractal dimensions of NR/BR blends were characterized and calculated to explore the relationship between wear resistance and wear debris fractal dimensions of NR/BR blends. The results showed that, with the increase of NR/BR blend ratios, the Akron wear amounts of NR/BR blends decreased first and then increased, and the Akron wear amounts of NR/BR blend was the smallest when NR/BR blend ratio was 60/40. The wear debris fractal dimensions of NR/BR blend increased first and then decreased, and the wear debris fractal dimension of NR/BR blend was the largest when NR/BR blend ratio was 60/40, the changing trend of the wear debris fractal dimensions of NR/BR blends was contrary to that of the Akron wears. The higher the degree of agglomeration of the wear debris of NR/BR blend was, the greater the wear debris group fractal dimension was.

Key words: NR; BR; blend; wear debris; fractal dimension; wear resistance