

· 研究论文 ·

高耐久氧化石墨烯增强丁腈橡胶复合材料微观结构和性能研究

刘晓圣¹ 尹航¹ 韩钰¹ 聂京凯¹ 王世龙^{2*} 温世鹏^{2*} 何强¹

(1. 中国电力科学研究院有限公司, 电工新材料研究所, 北京 100192;

2. 北京化工大学, 有机无机复合材料全国重点实验室, 北京 100029)

摘要: 高耐久丁腈橡胶(NBR)复合材料对于相关电力设备长时间的安全运营具有重要的意义, 目前传统的纳米球形粒子增强的NBR复合材料的微观结构和综合性能难以满足耐久性的要求。因此, 本文采用绿色水相复合技术, 将水分散性优异的氧化石墨烯(GO)引入到NBR胶乳中, 获得了良好分散的GO/NBR母胶, 进一步与其他组分复合制备得到了片层填料GO和球形纳米填料炭黑(CB)共同增强的NBR复合材料。结果显示, 和传统炭黑以及片状高岭土增强的NBR相比, GO的引入增强了纳米填料网络, 同时增强了与NBR橡胶分子链的作用, 增加了交联密度。在GO含量仅2份时, 复合材料的定伸强度和拉伸强度均高于炭黑和高岭土增强体系。最为重要的耐久性能显示, 相比传统炭黑体系, GO增强体系的裂纹扩展速率降低了26.0%, 临界撕裂能提升了31.6%。

关键词: 丁腈橡胶; 耐久性能; 氧化石墨烯; 绿色水相复合技术

Microstructure and Properties of High-durability Graphene Oxide-reinforced Nitrile Butadiene Rubber Composites

LIU Xiao-sheng¹, YIN Hang¹, HAN Yu¹, NIE Jing-kai¹, WANG Shi-long^{2*}, WEN Shi-peng^{2*}, HE Qiang¹

(1. Institute of New Electrical Material, China Electric Power Research Institute, Beijing 100192, China;

2. State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: High-durability nitrile butadiene rubber (NBR) composites are crucial for the long-term safe operation of related electrical equipment. However, the microstructure and comprehensive properties of traditional NBR composites reinforced with nanospherical particles do not meet the durability requirements. Therefore, this study employed a green aqueous compounding technology to introduce graphene oxide (GO) with excellent water dispersibility into NBR latex. This yielded a well-dispersed GO/NBR masterbatch, which was further compounded with other components to prepare NBR composites co-reinforced by the lamellar filler GO and the spherical nanofiller carbon black. Compared to traditional carbon black and lamellar kaolin clay, GO enhanced the nanofiller network, strengthened the interaction with NBR rubber molecular chains, and increased the crosslink density. At a GO content of only 2 phr (parts per hundred rubber), the modulus and tensile strength of the composites were higher than those of systems reinforced with carbon black or kaolin clay. Most importantly, the crack growth rate of the GO-reinforced NBR composite was reduced by 26.0%, and the critical tear energy was increased by 31.6%, compared to the traditional carbon black reinforced NBR composites.

Keywords: Nitrile butadiene rubber; Durability; Graphene oxide; Green aqueous compounding technology

2025-09-02 收稿, 2025-10-09 录用, 2025-11-17 网络出版

基金项目: 国家电网公司总部科技项目(项目号 5500-202311509A-3-2-ZN)

* 通信联系人: 王世龙, E-mail: wangsl0719@163.com; 温世鹏, E-mail: wensp@mail.buct.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2025.25.237

引用: 刘晓圣, 尹航, 韩钰, 聂京凯, 王世龙, 温世鹏, 何强. 高耐久氧化石墨烯增强丁腈橡胶复合材料微观结构和性能研究. 高分子通报, 2025, 38(12), 1866–1873.

Citation: Liu, X. S.; Yin, H.; Han, Y.; Nie, J. K.; Wang, S. L.; Wen, S. P.; He, Q. Microstructure and properties of high-durability graphene oxide-reinforced nitrile butadiene rubber composites. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2025, 38(12), 1866–1873.

丁腈橡胶^[1](NBR)是由丁二烯($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$)与丙烯腈($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CN}$)通过乳液聚合制得的共聚物。丙烯腈基团的引入赋予丁腈橡胶优异的耐热性与耐油性,使其成为多种耐油电力设备中橡胶制品的首选基体材料。在关键电力设备中,更换核心橡胶部件通常涉及停电、拆卸与安装等复杂流程,这不仅对社会运转造成影响,也给企业带来沉重负担。因此,开发具有长寿命和高耐久性的橡胶复合材料具有重要现实意义^[2-5]。

在长期服役过程中,丁腈橡胶制品若承受复杂的周期性应力,疲劳破坏^[6-8]将成为其在该工况下失效的主要形式。橡胶材料的疲劳破坏过程一般包括微裂纹的引发和扩展两个过程^[9,10]。微裂纹通常从橡胶材料内部的应力集中或缺陷处引发,如继续扩展最终将导致材料产生疲劳断裂。纳米填料会影响橡胶的疲劳性能^[11]。传统的纳米增强填料主要以球形炭黑(CB)和二氧化硅为主。当微裂纹扩展至纳米填料时,由于受到刚性填料的阻碍,将发生裂纹偏转,消耗撕裂能。Dong等^[12]采用白炭黑等量替代炭黑制备NR复合材料,在30%~100%的应变范围内,当白炭黑/炭黑的比值增大时,天然橡胶(NR)复合材料具有较低的裂纹增长速率和较高的疲劳寿命。Liu等^[13]发现纳米黏土和炭黑粒子并用填料具有更强的能量耗散,尤其是在较高撕裂能下,橡胶复合材料展现出优异的抗裂纹性能。周文敏等^[14]对炭黑/NR复合材料疲劳过程中的微观结构进行了研究,发现橡胶复合材料的疲劳寿命与炭黑用量几乎呈线性关系,未疲劳硫化胶中炭黑聚集体呈球状排列,疲劳后炭黑聚集体垂直于拉伸方向的平面呈链状排列。

综合以上分析,纳米球形填料由于可以与橡胶分子链分担应力,且可以有效阻碍裂纹扩展,有利于提高橡胶复合材料的耐久性。但是由于其较大的纳米尺寸以及较弱的粒子间相互作用,难以进一步提升耐久性能。

氧化石墨烯(GO)^[15,16]是一种新型二维片层材料,其在平面内具有重复的周期结构,而在垂

直于平面的方向上仅为纳米尺度,是目前厚度最小的纳米片层材料。前期研究表明,GO由于具有高比表面积、优异的力学性能和大的纵横比,可以高效吸附橡胶分子链,同时有利于球形填料的分散,因此在抵抗裂纹扩展方面,可以形成更加曲折的裂纹增长路径,有利于提升疲劳性能^[17-19]。但GO在橡胶中分散的难题仍然是目前GO应用在橡胶领域面临的巨大挑战。由于GO片层间存在强烈的氢键和 $\pi-\pi$ 相互作用,极易重新堆叠团聚,形成无法被橡胶分子链有效渗透的聚集体。这些团聚体不仅不再是增强点,反而会成为应力集中点,诱发裂纹提前萌生,严重恶化疲劳性能。除此之外,传统的橡胶机械共混法的剪切力有限,难以完全剥离和分散GO纳米片层。

为克服传统球形纳米粒子与橡胶分子链相互作用弱、难以有效阻碍裂纹扩展,从而无法进一步提升橡胶复合材料耐久性的问题,本研究引入具有纳米片层结构的氧化石墨烯(GO)粒子,与球形炭黑(CB)粒子在丁腈橡胶(NBR)基体中协同构建纳米填料网络并增强与NBR分子链的界面作用。同时,针对GO在NBR基体中难以均匀分散的关键问题,采用了绿色乳液共凝聚工艺,首先将GO水分散液与NBR胶乳在水相中实现纳米级均匀共混,随后通过共凝聚技术制备出具有高度分散性的GO/NBR母胶,再与其他组分复合制得GO/NBR复合材料。与传统CB增强及片状填料高岭土增强的NBR相比,所得GO/NBR复合材料在微观结构上表现出更优异的纳米填料分散性、更强的填料网络结构以及更牢固的填料-橡胶界面结合。在性能方面,该材料展现出更高的力学强度、更低的裂纹扩展速率以及更优异的耐久性。本研究为制备长寿命、高耐久橡胶纳米复合材料提供了一种新方法。

1 实验部分

1.1 原材料

丁腈橡胶(NBR, 牌号1052, 丙烯腈质量分数33%), 中国台湾南帝化学工业股份有限公司; NBR

胶乳(固含量45%), 牌号LX550L, 日本瑞翁公司; 交联剂1,3-双(叔丁基过氧异丙基)苯(无味DCP), 诺力昂化学品(宁波)有限公司; 促进剂二硫化四乙基秋兰姆(TETD), 江苏连连化工股份有限公司。天然气半补强炭黑DLK-B1, 喀什德力克石油工程技术有限公司; 氧化石墨烯(GO, 固含量1%), 常州第六元素材料科技股份有限公司; 其他原材料为市售品。

1.2 基本配方

实验采用的配方如表1所示。

表1 实验基本配方

Table 1 Basic formulation

Materials	The loading of ingredient (phr)		
	CB/NBR	Kaolin/CB/NBR	GO/CB/NBR
NBR1052	100	100	90
NBRlatex (LX550L)	0	0	10
Carbon black N550	20	20	20
Semi-reinforcing Carbon black DLK-B1	40	40	40
Carbon black N330	10	0	0
Kaolin	0	10	0
GO	0	0	2

Note: The unit of ingredient loading in the table is the parts per hundred rubber (phr).

其他组分的用量如下: 5份ZnO, 1份硬脂酸(SA), 1份防老剂RD, 1份防老剂MB, 1份防老剂4010NA, 1份微晶蜡, 8份增塑剂DOP。

1.3 主要仪器与设备

双辊开炼机, X(S)-160型, 湛江橡塑机械厂; 密炼机, Rheomix 600p型, 哈普电器技术有限公司; 橡胶加工分析仪, RPA2000型, 美国ALPHA科技有限公司; 平板硫化机, XQLB-350-350型, 上海橡胶机械制造厂; 万能电子拉力机, CTM4104型, 深圳新三思实验仪器厂; 无转子硫化仪, MR-C3型, 北京瑞达宇辰仪器有限公司; 硬度计, XY-1型, 上海化工机械四厂; 动态机械分析仪, VA3000型, 法国Metravib公司; 橡胶冲击弹性试验机, MZ-4065型, 江苏明珠试验机械有限公司; DMA+1000, 法国Metravib公司; 透射电子显微镜, 美国FEI公司; 本征强度分析仪(ISA), 德国Coesfeld公司; 超声波清洗机, LC-600B型, 山东联超电子设备公司。

1.4 样品制备

GO/NBR母胶的制备: 取900 g GO分散液于去离子水中, 配制成3 g/L的GO溶液, 在超声波

清洗机中超声分散30 min。将超声分散好的GO溶液pH值调至7左右, 边搅拌边加入100 g NBR胶乳, 在室温下搅拌10 min后, 倒入1 L 1 wt%的CaCl₂溶液中进行破乳, 然后经过洗涤、干燥, 得到GO:NBR质量比为2:10的GO/NBR母胶。

混炼胶的制备: 将密炼机升温至60 °C, 加入NBR塑炼2 min, 依次加入6份活性剂(ZnO、SA)、3份防老剂(RD、MB、4010NA)、1份微晶蜡、70份纳米填料、8份增塑剂DOP, 每次加料后密炼1~1.5 min, 加料完成后继续密炼5 min, 出胶后在开炼机上加入交联体系助剂, 混炼均匀后, 胶料下辊出片。胶料停放12 h后进行硫化。

硫化胶的制备: 将制备的NBR混炼胶在平板硫化机中进行交联, 硫化温度设置为170 °C, 压缩永久变形试样、回弹试样以及压缩应力松弛试样硫化时间为 $t_{90}+6$ min, 其余试样硫化时间为 $t_{90}+3$ min。之后对硫化后的试样进行各种性能的测试与表征。

1.5 测试与分析

1.5.1 硫化性能

采用无转子硫化仪对NBR复合材料进行硫化性能测试, 测试温度为170 °C。

1.5.2 静态力学性能

采用万能电子拉力机对NBR复合材料的力学性能进行测试, 测试标准为GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》; 采用邵尔A型硬度计对NBR复合材料的硬度进行测试, 测试标准为GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第1部分: 邵氏硬度计法》。

1.5.3 回弹性能

采用橡胶冲击弹性试验机对NBR复合材料的回弹性能进行测试, 测试标准为GB/T 1681—2009《硫化橡胶回弹性的测定》。

1.5.4 填料网络结构性能(RPA)

采用橡胶加工分析仪对混炼胶的剪切模量(G')与应变间的关系进行表征, 测试条件为170 °C, 应变范围0.28%~200%, 频率1 Hz。

1.5.5 动态力学性能(DMA)

采用动态热机械分析仪对橡胶复合材料损耗因子 $\tan \delta$ 与温度的关系进行表征, 测试条件为-50~80 °C, 频率为10 Hz, 应变为0.1%, 升温速率为3 °C/min。

1.5.6 核磁交联密度

采用低场核磁共振交联密度成像分析仪测试试样的交联密度。在 90 °C 测试温度下, 选择同批次样品在 FID 序列下校正仪器后, 切换为 CPMG 序列开始测试。每个试样首先在 90 °C 下保温 10 min, 之后测 5 次交联密度, 取平均值作为实验结果。

1.5.7 裂纹扩展速率

采用 DMA+1000 在 10% 应变条件下测试试样的裂纹扩展速率, 样品采用纯剪切试样, 样品尺寸为 40 mm × 6 mm × 2 mm, 测试频率为 20 Hz, 温度为 25 °C。

1.5.8 临界撕裂能

采用 ISA 测试试样的临界撕裂能 T_c , 样品尺寸为 100 mm × 10 mm × 1 mm。

1.5.9 透射电子显微镜分析

使用美国 FEI 公司的透射电子显微镜 (TEM) 对橡胶纳米复合材料的切片样品进行观察, 测试

电压为 200 kV。

2 结果与讨论

2.1 纳米填料在 NBR 中的分散

GO 由于具有较大的比表面积, 极易在橡胶中聚集^[20]。为此, 本研究采用了绿色水相复合技术获得了母胶, 进一步制备了 GO/CB/NBR 复合材料。作为对比, 采用了传统的熔融加工方法^[21]制备了炭黑/NBR 复合材料和片状高岭土/炭黑/NBR 复合材料。3 种纳米填料在 NBR 中分散的 TEM 图如图 1 所示。从图 1(a) 可以看出, 在纯炭黑增强体系中, 炭黑分布得不均匀, 在局部区域形成团聚体。从图 1(b) 和 1(c) 中可以看出, 在炭黑和高岭土并用体系以及炭黑和 GO 并用体系中, 由于高岭土和 GO 均为片状填料, 对炭黑的分布起到了促进作用, 团聚体减少, 其中, GO 对炭黑均匀分布的促进效果最佳。

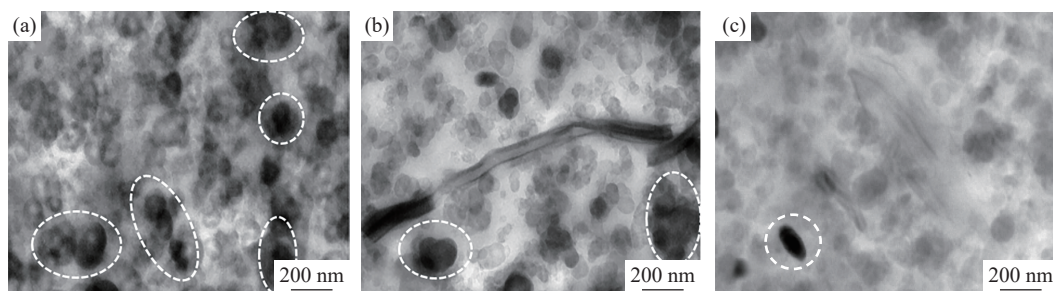


图 1 (a) CB, (b) Kaolin/CB 和 (c) GO/CB 增强 NBR 复合材料的 TEM 图

Figure 1 TEM images of NBR composites reinforced by (a) CB, (b) Kaolin/CB, (c) GO/CB

2.2 纳米填料网络

不同纳米填料体系增强 NBR 复合材料的剪切模量-应变曲线如图 2 所示。可以看出, 由于 GO 的纳米片层结构, GO 仅在 2 份用量下, 和炭黑形成的复合填料网络的动态剪切模量均高于炭黑增强以及炭黑/高岭土复合增强的 NBR 复合材料。随着应变的增加, 纳米填料间的距离增加, 填料网络逐渐破坏, 剪切模量不断降低。但含 GO 的填料网络不管是在低应变下还是高应变下, 其剪切模量均高于其他 2 组材料体系, 显示出 GO 和炭黑共同组成了强纳米填料网络。

2.3 纳米填料-NBR 分子链相互作用

不同纳米填料体系增强 NBR 复合材料的阻尼损耗因子随温度的变化如图 3 所示。结果表明,

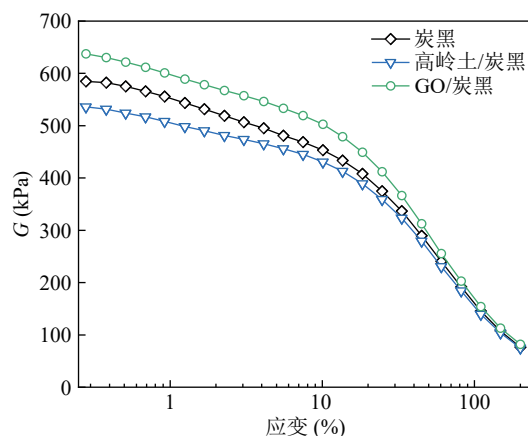


图 2 3 种纳米填料体系增强 NBR 复合材料的剪切模量-应变曲线

Figure 2 Shear modulus versus strain curves of NBR composites reinforced with three nanofiller systems

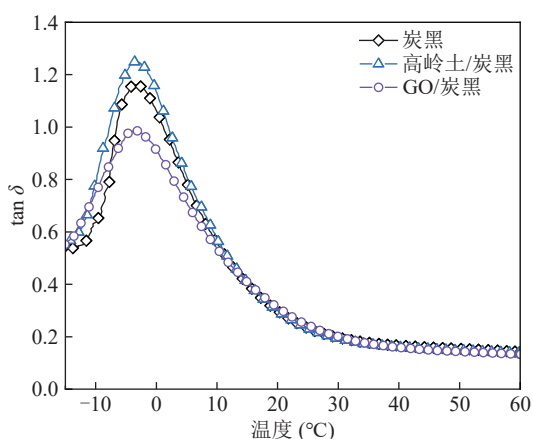


图3 3种纳米填料体系增强NBR复合材料的动态损耗因子随温度变化曲线

Figure 3 Temperature dependence of loss factor in three nanofiller-reinforced NBR composites

不同纳米填料体系对NBR复合材料的玻璃化转变温度 T_g 几乎没有影响。高岭土体系的阻尼损耗因子 $\tan \delta$ 要优于其他2种纳米填料体系,主要原因可能是高岭土表面和NBR相容性较弱,界面结合以弱范德华力为主。在动态形变中,高岭土与NBR分子链间易发生界面滑移,通过摩擦产生持续的能量耗散。GO表面含有大量羟基和羧基等含氧官能团,通过物理吸附作用与NBR分子链上的腈基发生强相互作用,形成氢键。在高温交联过程中,GO表面的基团易形成活性自由基,进一步与NBR分子链的不饱和双键发生反应,形成共价键界面^[22]。由于形成了强氢键和共价键界面结合,NBR分子链运动受限,界面滑移较少,能量耗散途径单一,其动态损耗降低,呈现出较强的GO与NBR橡胶分子链相互作用。

2.4 化学交联网络

3种纳米填料体系增强NBR复合材料的交联特性如表2和图4所示。结果表明,3种纳米填料对焦烧时间 t_{10} 和正硫化时间 t_{90} 的影响规律为:炭黑<高岭土/炭黑<GO/炭黑。主要原因在于相对于炭黑,高岭土和GO均为片状材料,其吸附促进剂小分子的能力更强,同时片层结构也会阻碍小分子硫化剂在橡胶基体中的扩散,造成焦烧时间延长,提高了加工安全性,同时交联时间也进一步延长。

2.5 核磁交联密度

3种纳米填料体系NBR复合材料的核磁交联密度如图5所示。结果显示,相比于炭黑,高岭土/炭黑和GO/炭黑体系的交联密度更高,主要原因

表2 3种纳米填料体系增强NBR复合材料的交联特性

Table 2 Crosslinking characteristics of NBR composites reinforced with three nanofiller systems

Sample	ML (dN·m)	MH (dN·m)	MH-ML (dN·m)	t_{10}	t_{90}
CB/NBR	1.6	23.93	22.33	0 min 51 s	4 min 33 s
Kaolin/CB/NBR	1.49	21.82	20.33	1 min 0 s	5 min 30 s
GO/CB/NBR	1.9	25.01	23.11	1 min 10 s	6 min 11 s

Note: ML and MH refer to the minimum torque and maximum torque, respectively. t_{10} and t_{90} refer to the scorch time and optimum cure time, respectively.

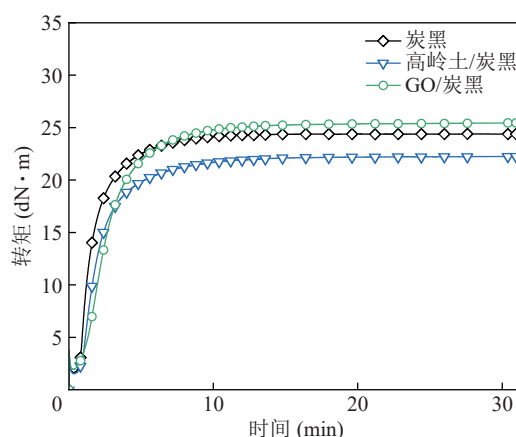


图4 3种纳米填料体系增强NBR复合材料的硫化曲线

Figure 4 Curing curves of NBR composites reinforced with three nanofiller systems

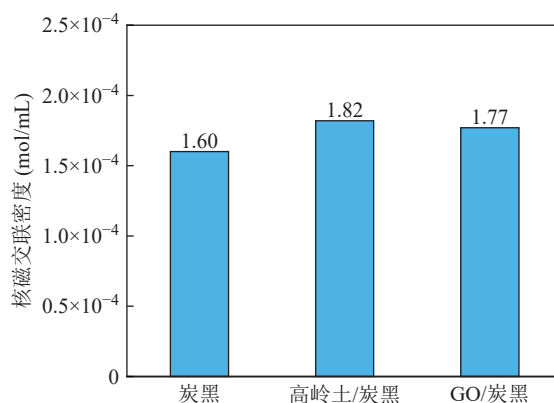


图5 3种纳米填料体系增强NBR复合材料的核磁交联密度

Figure 5 NMR-measured crosslink densities of NBR composites reinforced with three nanofiller systems

在于除了化学交联网络,高岭土和GO由于高表面能,有效吸附了NBR分子链,造成了总交联密度的提升。同时由于GO用量(2份)较小,因此相对于高岭土(10份),交联密度略微下降。

2.6 静态力学性能

不同纳米填料体系NBR复合材料的力学性能如表3和图6所示。结果表明,3种纳米填料中,仅含2份GO增强体系橡胶复合材料的定伸强度和拉伸强度最好,炭黑(N330,10份)和高岭土(10份)体系相对较差。主要原因是GO具有高比表面积和吸附性,能够以较小的用量在NBR中形成

较强的填料网络以及与NBR分子链形成较强的相互作用,更均匀承担应力,提升定伸强度和拉伸强度。炭黑表面有一定的含氧官能团以及较高结构度,与NBR分子链的丙烯腈基团形成强的物理和化学键,表现出了优异的撕裂性能;而高岭土作为一种无机填料,其与NBR橡胶分子链的相互作用较差,因此其综合力学性能较差。

表3 3种纳米填料体系增强NBR复合材料的静态力学性能

Table 3 Static mechanical properties of NBR composites reinforced with three nanofiller systems

Sample	Shore A hardness	100% Modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Tear strength ($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	Resilience (%)
CB/NBR	68	3.9	13.8	271	44.3	29
Kaolin/CB/NBR	65	2.8	12.4	313	40.6	30
GO/CB/NBR	69	4.3	14.1	273	41.5	31

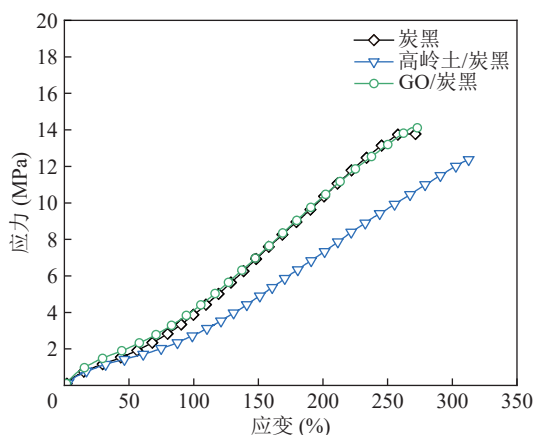


图6 3种纳米填料体系增强NBR复合材料的应力-应变曲线

Figure 6 Stress-strain curves of NBR composites reinforced with three nanofiller systems

2.7 裂纹扩展速率

3种纳米填料的裂纹扩展速率如图7所示。高岭土和GO两种片状填料体系的裂纹扩展速率明显低于炭黑体系。原因在于片层粒子比球形粒子更易吸附橡胶分子链,在裂纹尖端处更容易诱导裂纹发生偏转,延长裂纹扩展路径,从而消耗撕裂能,降低裂纹扩展速率。

2.8 临界撕裂能

临界撕裂能 T_c 是橡胶复合材料裂纹从慢速扩展到快速扩展瞬间所需要的能量^[23]。提高 T_c 值可有效提高橡胶复合材料的耐久性。3种纳米填料的 T_c 如图8所示。GO体系的 T_c 大于高岭土体系和炭黑体系,主要原因在于在裂纹萌生及慢速

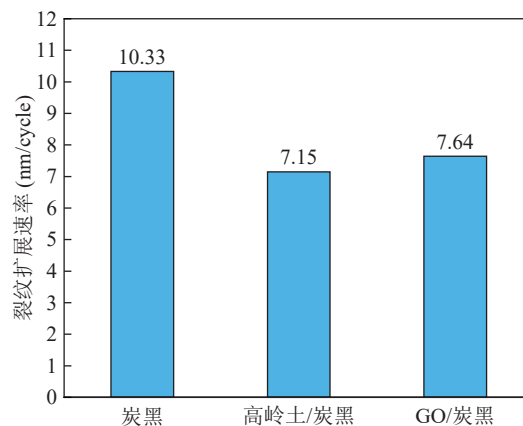


图7 3种纳米填料体系增强NBR复合材料的裂纹扩展速率

Figure 7 Crack growth rates of NBR composites reinforced with three nanofiller systems

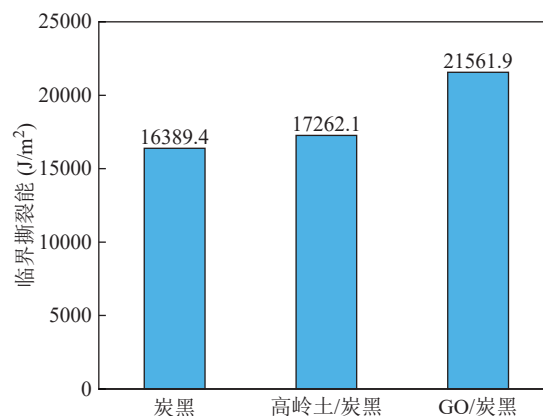


图8 3种纳米填料体系增强NBR复合材料的临界撕裂能

Figure 8 Critical tear energy of NBR composites reinforced with three nanofiller systems

扩展阶段,GO片层填料组成的填料网络可有效储存部分能量,降低用于裂纹扩展所需要的能量。因此,相比于纯炭黑增强体系,GO体系的临界撕裂能提高了31.6%。

3种纳米填料体系的抗裂纹扩展能力示意图如图9所示。对于炭黑/NBR复合材料,裂纹在扩展过程中遇到炭黑粒子,由于粒子对NBR橡胶分子链的吸附,导致粒子周围模量较高,裂纹在粒子间的橡胶基体中进行扩展。而高岭土与GO均

为片状填料,具有大比表面积和宽厚比,除了容易诱导裂纹发生偏转延长扩展路径外,片层结构在疲劳受力时,容易在裂纹尖端形成取向结构,对裂纹扩展形成良好的屏障,阻碍了裂纹的继续扩展,使得裂纹尖端更容易诱导形成次级裂纹,耗散能量,降低裂纹的扩展。GO由于具有更大的比表面积以及表面含氧官能团等,其与NBR分子链相互作用能力更强,因此表现出更高的临界撕裂能。

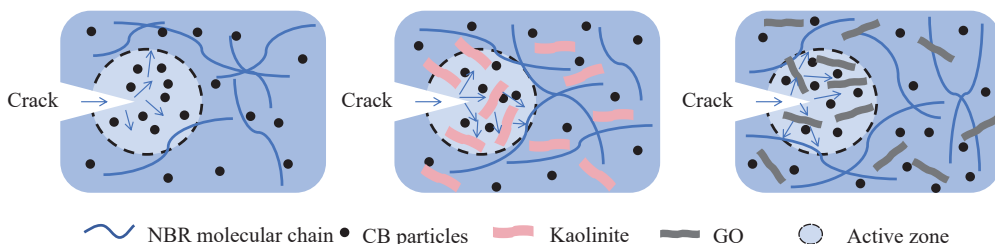


图9 3种纳米填料体系增强NBR复合材料抗裂纹扩展能力示意图

Figure 9 Schematic illustration of crack growth resistance of NBR composites reinforced with three nanofiller systems

3 结论

采用绿色水相合法制备了良好分散的GO/NBR母胶,进而制备了GO和炭黑复合增强的复合材料。GO的加入,提高了纳米填料在橡胶中的分散性,形成了较强的填料网络,提升了橡胶复合材料的交联密度。和传统的球形炭黑增强以及片状高岭土增强NBR相比,GO增强NBR的定伸强度和拉伸强度等力学性能均得到提高。由于GO的填料网络以及和NBR强相互作用,复合材料的裂纹扩展速率进一步降低,同时也提高了其临界撕裂能,增加了橡胶复合材料的耐久性。本研究结果为开发长寿命、高耐久的电力设备所用橡胶制品的研制提供了更优的选择方案。

参考文献

- 1 王兴刚,齐永新,彭仁苹,王福善,田锋,肖军,李彤霞,于晶,陈继明,徐伟刚,张耀亨.我国丁腈橡胶产业发展现状及未来发展趋势.《高分子通报》,2016,(4),1-16.
- 2 Nie, J. K.; Yin, H.; Cao, R. Y.; Huang, C. Y.; Luo, X.; Ji, J. Responsive microgels through RAFT-HDA dynamic covalent bonding chemistry. *Molecules*, **2024**, 29(6), 1217.
- 3 Han, Y.; Nie, J. K.; Zhu, Z. W.; Yin, H.; Shi, L.; Wang, S.; Liu, X. S.; He, Q. Investigation of mechanical properties and oil resistance of hydrogenated-butadiene-

acrylonitrile-rubber-based composites across various temperatures. *Polymers*, **2024**, 16(23), 3294.

- 4 张守汉,高艳,于建,郑彩琴,高志兴,李晓军.丁腈橡胶热氧老化与防护的研究进展及反应机理探讨.《合成橡胶工业》,2017,40(3),240-245.
- 5 袁兆奎,吴天昊,李楠,肖建斌.制动橡胶密封材料的性能优化及寿命预测.《橡塑技术与装备》,2019,45(15),42-46.
- 6 孙霞容,栗付平,蒋洪罡.天然橡胶的疲劳特性研究进展.《特种橡胶制品》,2007,28(5),53-56.
- 7 Isayev, A. I.; Deng, J. S. Nonisothermal vulcanization of rubber compounds. *Rubber Chem. Technol.*, **1988**, 61(2), 340-361.
- 8 刘威.管道密封用丁腈橡胶复合材料的制备与性能研究.硕士学位论文,北京:北京化工大学,2024.
- 9 Rivlin, R. S.; Thomas, A. G. Rupture of rubber. I. Characteristic energy for tearing. *J. Polym. Sci.*, **1953**, 10(3), 291-318.
- 10 Griffith, A. A. The phenomena of rupture and flow in solids. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. A Contain. Pap. a Math. Phys. Character*, **1921**, 221(1921), 163-198.
- 11 Dong, B.; Zhang, L. Q.; Wu, Y. P. Influences of different dimensional carbon-based nanofillers on fracture and fatigue resistance of natural rubber composites. *Polym. Test.*, **2017**, 63, 281-288.
- 12 Dong, B.; Liu, C.; Wu, Y. P. Fracture and fatigue of silica/carbon black/natural rubber composites. *Polym. Test.*, **2014**, 38, 40-45.
- 13 Nasir, M.; Teh, G. K. The effects of various types of

- crosslinks on the physical properties of natural rubber. *Eur. Polym. J.*, **1988**, 24(8), 733–736.
- 14 周文敏, 宋新星, 孙翀, 赵树高, 张萍. 炭黑网络化程度对填充天然橡胶体系伸张疲劳过程中介观结构和动态粘弹性的影响. *橡胶工业*, **2017**, 64(2), 84–88.
- 15 Liu, B. T.; Xie, J.; Ma, H.; Zhang, X.; Pan, Y.; Lv, J. W.; Ge, H.; Ren, N.; Su, H. Q.; Xie, X. J.; Huang, L.; Huang, W. Graphene: from graphite to graphene oxide and graphene oxide quantum dots. *Small*, **2017**, 13(18), sm11.201770100.
- 16 Wang, Y.; Li, S. S.; Yang, H. Y.; Luo, J. Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: a review. *RSC Adv.*, **2020**, 10(26), 15328–15345.
- 17 Malas, A.; Das, C. K. Effect of graphene oxide on the physical, mechanical and thermo-mechanical properties of neoprene and chlorosulfonated polyethylene vulcanizates. *Compos. Part B Eng.*, **2015**, 79, 639–648.
- 18 Guo, H.; Jerrams, S.; Xu, Z. C.; Zhou, Y. F.; Jiang, L.; Zhang, L. Q.; Liu, L.; Wen, S. P. Enhanced fatigue and durability of carbon black/natural rubber composites reinforced with graphene oxide and carbon nanotubes. *Eng. Fract. Mech.*, **2020**, 223, 106764.
- 19 Xu, Z. C.; Jerrams, S.; Guo, H.; Zhou, Y. F.; Jiang, L.; Gao, Y. Y.; Zhang, L. Q.; Liu, L.; Wen, S. P. Influence of graphene oxide and carbon nanotubes on the fatigue properties of silica/styrene-butadiene rubber composites under uniaxial and multiaxial cyclic loading. *Int. J. Fatigue*, **2020**, 131, 105388.
- 20 陆冲, 韩兴威, 郭帅, 潘慧莹, 高雪, 王斯佳, 邹豪君, 杜凌涛. 氧化石墨烯及其复合材料的应用研究进展. *辽宁化工*, **2025**, 54(1), 142–145.
- 21 卢陈, 王柯. 双辊混炼实现低缠结超高分子量聚乙烯熔融加工及高性能化. *塑料工业*, **2020**, 48(10), 117–121.
- 22 Zheng, L.; Jerrams, S.; Xu, Z. C.; Zhang, L. Q.; Liu, L.; Wen, S. P. Enhanced gas barrier properties of graphene oxide/rubber composites with strong interfaces constructed by graphene oxide and sulfur. *Chem. Eng. J.*, **2020**, 383, 123100.
- 23 Lee, D. J.; Donovan, J. A. Critical J-integral and tearing energies for fracture of reinforced natural rubber. *Theor. Appl. Fract. Mech.*, **1985**, 4(2), 137–147.