

• 综述 •

橡胶疲劳失效影响因素及提升策略

熊莎凡, 刘杰*, 周骏康, 雷巍巍

(湖北大学材料科学与工程学院 功能材料绿色制备与应用教育部重点实验室, 武汉 430062)

摘要: 橡胶在使用过程中会承受一定载荷从而导致疲劳失效, 其失效源于裂纹扩展且最终可能导致材料完全断裂。本文对橡胶耐疲劳性能通用研究方法、橡胶疲劳破坏机理进行总结, 并综述了机械载荷历史、填料、动态键、环境等因素对橡胶疲劳性能的影响, 最后对橡胶疲劳研究面临的挑战和发展方向进行了展望。

关键词: 橡胶; 裂纹扩展; 抗疲劳; 研究方法; 影响因素

Influence Factors and Improvement Strategies of Rubber Fatigue Failure

XIONG Sha-fan, LIU Jie*, ZHOU Jun-kang, LEI Wei-wei

(School of Materials Science and Engineering, Hubei University; Key Laboratory of Green Preparation and Application of Functional Materials, Ministry of Education, Wuhan 430062, China)

Abstract: Rubber is subjected to certain loads during use, which will lead to fatigue failure. The failure is caused by crack propagation and may eventually lead to complete fracture of the material. This paper summarizes the general research methods of rubber fatigue resistance and the fatigue failure mechanism of rubber. Moreover, the influence of mechanical load history, fillers, dynamic bonds, environment and other factors on rubber fatigue performance were reviewed. Finally, the challenges and development of rubber fatigue performance research in future were envisaged.

Keywords: Rubber; Crack growth; Fatigue resistance; Research method; Influence factor

橡胶因其优异的力学性能而被广泛应用于许多领域, 如轮胎、垫圈、隔振器等。在使用过程中, 橡胶部件承受一定的载荷而导致疲劳失效。橡胶的疲劳失效过程分为裂纹成核阶段和裂纹扩展阶段。在成核阶段, 载荷发生波动并产生裂纹, 随后裂纹逐渐扩展, 直至材料完全断裂失效。因此, 耐疲劳性和抗裂性是影响橡胶使用寿命关键因素。近年来橡胶疲劳失效机理的研究和提升橡胶耐疲劳性能的方法受到广泛关注, 主要的策略集中在填料填充以及硫化体系研究等方面。本文将从橡胶耐疲劳性能通用研究方法、橡胶疲劳破坏机理、影响橡胶疲劳性能的因素三个方面对橡胶的疲劳性能研究进行总结, 综述最新的动态键结构改性

策略, 并针对未来的研究提出展望。

1 橡胶疲劳性能通用研究方法

橡胶制品常在交变载荷下应用, 疲劳失效可能会导致不可预测的事故, 因此需要在橡胶使用前对材料进行耐疲劳预测, 以确定其使用寿命及最大负载。在研究初期, 橡胶的疲劳行为采用疲劳寿命曲线(S-N 曲线)来研究^[1]。S-N 曲线是最早被提出的一种测试疲劳性能的方法, 其对试样施加动态载荷或应变直至试样断裂, 通过绘制应力/应变(S)关于橡胶样品疲劳破坏所需的循环次数(N)的曲线来评价橡胶的疲劳行为。一般而言, 材料的强度极限越高, 外加的应力或应变水平

收稿: 2022-07-21; 修回: 2022-09-09

基金项目: 国家自然科学基金(52003077, 51803051), 功能材料绿色制备与应用教育部重点实验室开放基金资助

* 通讯联系人: 刘杰, 主要研究方向为橡胶结构与性能、功能化弹性体。E-mail: liujie@hubu.edu.cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.05.004

越低,其疲劳寿命就越长;反之,疲劳寿命就越短。由于 S-N 曲线上的每个数据点都需要在新条件下测试新样本,该测量过程需耗费大量劳力,导致其广泛使用受到制约^[2~5]。因此在橡胶疲劳分析时,通常将橡胶的疲劳失效过程分为裂纹成核和裂纹扩展两个阶段,并采用不同的方法进行研究。最常使用的技术为扫描电子显微镜或 X 射线显微层析成像(μ -CT)等,这些方法是研究间断疲劳试验或事后分析的有力工具,可以深入了解疲劳过程中缺陷的数量及其演变。

1.1 裂纹成核阶段

裂纹成核方法由 Cadwell 于 1940 年应用于弹性体的裂纹研究^[6,7]。成核阶段是指在材料内部原本没有明显裂纹的区域内,由微观缺陷逐渐萌生并不断聚集而形成裂纹的阶段。裂纹成核过程是一种微观局部现象,通常来自原始材料中预先存在的缺陷,因此在预测裂纹的成核寿命时,首先需要确定裂纹萌生的位置。对于裂纹成核阶段的橡胶疲劳寿命预测可分为连续介质力学方法和连续损伤力学方法。

1.1.1 连续介质力学方法

连续介质力学方法假设材料内部从初始受载到裂纹萌生的整个阶段都保持均一连续的状态,且材料疲劳寿命与其局部所受的负荷大小有关。通常可用两种变量来预测裂纹成核寿命:一种是基于应变应力预测变量,以最大主应变或最大主应力为评价标准;另一种根据能量释放率的历史和初始裂纹几何形状,选择基于能量的预测变量,以应变能密度(SED)为标准。

基于应变的预测变量可以根据橡胶开裂所对应的应变位移直接确定。通常,橡胶最终开裂的位置处于垂直于最大拉伸应变的平面上,且最大应变越高,疲劳寿命越低,故最大主应变的平均值可作为标准来预测成核寿命。Marco 等在热测量中评估耗散能量,将裂纹扩展时表面耗散的能量与局部最大主应变联系起来,得到了预测橡胶疲劳寿命的表达式^[8]:

$$E_D = \Delta^* (\epsilon) \cdot K(\epsilon) \cdot \frac{N_i^2}{2} \quad (1)$$

$$\omega d(\epsilon, N) = K(\epsilon) \cdot N \quad (2)$$

式中, E_D 为材料能量累积失效的临界值; Δ^* 为循环耗散的能量; N_i 为疲劳寿命; ϵ 为材料所受应变; ω 为疲劳发生区域材料的表面密度; N 为疲劳

循环次数; K 为公式中的斜率。 Δ^* 与 K 值均由实验测得。尽管基于应变的疲劳准则便于实验测量,但其精度低于应力判据方法,因此提高应变准则的精确度成为研究热点^[9]。Luo 等提出一种新的损伤评估准则,结合 3 个主应变域建立了有效剪应变判据,并用已发表的 4 组加载试验结果进行了验证,结果显示预测的裂纹位于该判据的最大值,与实验观察到的裂纹位置一致。该评估准则可用于材料的减振设计和应用,且不同的加载模式不会影响疲劳预测^[10]。此外, Dong 等根据橡胶疲劳寿命曲线(S-N 曲线)预测橡胶减振器的疲劳裂纹萌生寿命:首先,推导了不同应力状态下橡胶材料等效应力 S 和疲劳裂纹萌生寿命 N 的一般表达式;其次,测量了哑铃型橡胶试样在不同拉伸应变下的疲劳裂纹萌生寿命,通过拟合单轴应力条件下的实验结果,得到橡胶材料的疲劳参数。由此,利用有限元数值模型得到了橡胶减振器中危险节点在不同工况下的等效应力 S ;最后,将橡胶材料的疲劳裂纹萌生寿命 N 的一般表达式与危险节点的等效应力 S 相结合,得到橡胶减振器的疲劳寿命。该方法与传统方法相比更接近于疲劳裂纹萌生寿命实验结果^[11]。

基于应力的预测变量通常以最大主应力为标准。Abraham 等对橡胶材料进行了单轴循环疲劳试验,当最小应力为零($\sigma_{\min} = 0$),应力幅值变化时,橡胶疲劳寿命随应力幅值和最大应力($\sigma_{\max}$)的增大而减小^[12]。但在应力幅值保持不变的情况下,在连续试验中 $\sigma_{\min}$ 值增加时, $\sigma_{\max}$ 值越高,橡胶的疲劳寿命越长。因此可通过对橡胶材料预加载的方法来提高其疲劳寿命。实验结果显示,以上应力应变方法不适用于未填充的橡胶,故最大主应力只可作为描述多轴疲劳损伤的适当局部变量,不能用于预测弹性体的疲劳寿命^[13]。

基于能量的预测变量 SED 为材料单位体积的应变能。当某材料面上的应变能累积至大于材料表面能时,该材料面将发生开裂。因此, SED 方法可作为基于能量的预测变量来实现橡胶疲劳寿命的评估,其适用于未填充橡胶,能够弥补上述应力/应变等方法的弊端。但由于 SED 无法提供可能发生裂纹的特定方向,因此该方法不适用于多轴载荷的情况,且不能预测起裂面^[14,15]。由此, Mars 提出开裂能密度(CED)来表征成核疲劳寿命, CED 的增量等于某特定材料面单位法向矢量

上的应力所做的微功,如公式(3)所示。

$$dW = \sigma \cdot d\epsilon \quad (3)$$

其中 σ 为材料所受应力, ϵ 为单位体积变形量。由于材料在不同方向上具有不同的 CED 取值,故 CED 是一个表征方位的应变能量密度,与 SED 相比,可以更好地预测复杂载荷下的裂纹成核^[16]。基于 SED 和 CED 的预测方法首先利用有限元分析确定应力和应变场,选定合适的应变能函数 W 后,对函数进行积分,即可得到材料的 CED^[17,18]。Zine 等基于 SED 预测了橡胶材料的初生裂纹且确定了可能取向的参数,利用 CED 准则在有限应变的框架内分析性地开发了用于简单拉伸、双轴拉伸和简单剪切载荷的标准,结果表明 CED 准则可预测材料中发生主裂纹的取向平面,且与 SED 准则相比,在单轴拉伸和扭转载荷下预测裂纹萌生、裂纹取向和疲劳寿命方面更具优势^[5,19]。在此后的研究中,Mars 开发了 Endurica 这一专门用于计算橡胶疲劳寿命的分析软件;Saintier 等应用临界面法提出了预测橡胶多轴疲劳裂纹萌生寿命的应力参数;Belkhiria 等基于 CED 理论提出了新的橡胶疲劳寿命预测模型,将 Mars 提出的临界平面分析的理论框架与 Saintier 在拉伸和扭转模式下进行的实验研究相结合^[20];Verron 等提出利用 Eshelby 张量的特征值来描述橡胶类材料多轴疲劳损伤^[13];同时他们的研究成果也印证了 Mars 等的观点: CED 是更适合描述橡胶多轴疲劳的参数。

1.1.2 连续损伤力学方法

连续介质力学方法的疲劳预报器不足以预测橡胶的疲劳寿命,因为它们要求用损伤准则(如 Miner 线性累积定律)来完成,以考虑变载荷的影响。但 Sun 等发现 Miner 定律并不适用于所有类型的橡胶,尤其是丁苯橡胶^[21]。预测疲劳寿命的另一种方法是使用连续损伤力学方法计算损伤累积周期,该方法假设橡胶材料承受机械负荷发生疲劳的过程中,由于内部微裂纹的存在和持续扩展,橡胶交联网络结构传递负荷的能力随着损伤的增加而持续减弱。该方法以本构模型来制定弹性体疲劳行为损伤模型,从而对弹性体寿命进行预测,因此在预测多轴和复杂载荷的疲劳寿命下具有更大的优势。连续损伤力学方法本构模型包括 Ogden 模型、Arruda 模型、Yeoh 模型、Van der Waals 模型、Mooney-Rivlin 模型、Neo-Hookean

模型、多项式模型和降阶多项式模型等。其中 Ogden 模型通常被认为适用于橡胶类弹性体材料,用于建立橡胶材料的应变能势和本构性能之间的关系。多年来,损伤力学已逐渐成为一种基于一般连续介质力学框架的系统理论,该框架广泛应用于各种不同类型加载的材料。Ayoub 提出了一种适用于橡胶类材料高循环疲劳寿命预测的连续损伤力学模型,该模型在耗散势中引入了幂律函数,只需识别很少的损伤参数就可预测失效循环次数,并且可用于不同的加载路径,模型预测值与实验验证数据显示出高度一致性^[22]。Wang 等提出了一种研究弹性体疲劳损伤行为的连续损伤模型,该模型在 Ogden 模型的基础上给出了损伤材料的弹性应变能表达式,导出了疲劳寿命与应变幅值之间的理论关系,通过疲劳试验测试发现构建的理论公式与实验数据吻合良好^[23]。另外, Van der Waals 模型在模拟车用橡胶元件方面已有部分研究。例如,黄鹏程等采用 Van der Waals 本构方程在准确拟合车用橡胶衬套刚度特性的基础上,对其垂向跳动和侧向转弯载荷工况下的疲劳寿命进行分析计算,发现基于橡胶材料的应变能密度-寿命曲线。该曲线进一步结合实际零件的应变能密度分布和应变状态,能够准确识别橡胶零件的潜在失效位置,并能有效预测其疲劳寿命^[24]。

除上述本构模型之外,基于热力耦合的本构模型计算机疲劳仿真模拟近年来在橡胶热力学疲劳方面取得了一定的进展。例如: Le Cam 等基于温度测量和定量量热法测试了可拉伸结晶橡胶中的橡胶结晶度,通过拉伸过程中橡胶的温度变化和热扩散方程确定了热功率密度,进一步扣除由于橡胶弹性耦合引起的热力学变化,从热功率密度中推导出由于应变诱导结晶引起的橡胶温度升高^[25]。其进一步利用热动力学研究了填充丙烯酸腈/丁二烯橡胶的机械响应滞后现象,并估算了填充橡胶的储存能量,发现对该体系而言,黏度不是磁滞回线的主要贡献,而且施加材料的机械能并未完全耗散为热量,而是作用于微观结构的改变^[26]。另外, Le Cam 等还将红外热像法应用于循环载荷作用下橡胶材料的热力响应分析和橡胶材料的拉伸结晶研究中,并重点关注了能量的耗散和存储,以及其内在物理机理^[25~28]。罗文波等基于热力耦合效应,采用一种修正的 Kraus 模型

描述了橡胶材料动态损耗模量随温度、载荷频率和应变幅值的变化规律,并利用有限元软件的变形分析、热分析及热力耦合迭代计算,成功模拟了橡胶圆柱试样和橡胶沙漏减震弹簧的疲劳黏滞生热规律,且证明模拟结果与试验测试值良好地吻合^[29]。

另外,其他模型的构建也可预测橡胶的疲劳性能,从而避免了大量重复实验并能够模拟疲劳实验中变量对材料疲劳性能的影响。模型与实验测试结合后能够更准确、更有针对性地研究材料在不同情况下的疲劳性能。例如:Miehe 提出了一种新的相场模型,该模型基于一种扩散裂纹模型,在引入了裂纹相场后,还考虑了理想聚合物网络的弹性体响应和断裂韧性的微观力学特性,非常适合于涉及复杂裂纹结构的工程问题^[30]。Noriman 等提出了一个简单的物理模型,在总能量释放速率相同的情况下可降低裂纹尖端附近区域的弹性能量密度,从而降低裂纹附近存储的弹性能量的水平,控制裂纹扩展速率^[31]。该模型着重于确定可靠的分子断裂准则,而不是精确地评估能量的耗散位置,对高度填充但很少交联的弹性体最有效。然而,由于疲劳问题的复杂性,直接从微观组织结构运动出发建立相应的宏观疲劳损伤本构关系往往是十分困难甚至不切实际的。未来在构建橡胶疲劳模型时需要考虑多种复杂的应用情况,如多轴载荷、极高载荷、动态疲劳等。

1.2 裂纹扩展阶段

裂纹扩展阶段是指在微小裂纹形成的核心区域内,裂纹持续扩展直至材料局部或整体断裂的阶段。裂纹扩展方法基于 Rivlin 和 Thomas 提出的撕裂能理论,他们通过对材料远离试样裂纹区域的应力-应变场进行试验以获得裂纹尖端的能量释放率(或撕裂能密度),测试裂纹增长尺寸和加载次数以计算裂纹增长速率,认为橡胶内部裂纹增长速率与对撕裂能呈平方关系。通过测量给定载荷下材料对应的撕裂能,可积分求得裂纹扩展寿命。由于该方法需要预先在样品中引入特定长度的裂纹,故初始缺陷的位置和尺寸是已知的,在测试过程中可避免意外产生或无法控制的缺陷^[32]。在实际应用中,相比于裂纹成核方法,裂纹扩展方法可通过少量试样来表征整个范围的疲劳行为。通常采用断裂力学的方法对疲劳失效的临界缺陷尺寸进行评估,然后将计算的临界缺陷大小与未受损样本中存在的缺陷大小进行比较,并

通过 X 射线显微层析成像(μ -CT)分析对其进行分析。最后,用有限元方法对试件进行有限元模拟,得到了 J 积分的计算公式,从而可以独立于几何形状确定疲劳寿命。该过程中需考虑材料疲劳裂纹扩展和温度的影响^[33]。Lake 将橡胶疲劳裂纹增长速率与撕裂能的关系曲线分为 4 个区域:(1) 撕裂能很小时,没有裂纹增长,裂纹扩展速率为一个常数;(2) 撕裂能达到一定值后,裂纹开始增长,裂纹扩展速率与撕裂能呈线性关系;(3) 撕裂能继续增大,裂纹扩展速率与撕裂能呈指数关系;(4) 撕裂能很大时,裂纹扩展速率趋于无穷大^[34,35]。材料的撕裂能越大,在相同的裂纹扩展速度下产生裂纹需要更多的能量耗散,其疲劳性能越好^[36]。

在实际应用中, J 积分可作为裂纹扩展阶段评估材料疲劳性能的有效参数。 J 积分是应变能和断裂表面积的函数,可看作产生新的断裂表面所需的单位面积能量。 J 积分函数如下式^[37]:

$$J = - \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{\Delta} = - \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial \alpha} \right)_{\Delta}}{B} \quad (4)$$

其中, U 为应变能; A 为断裂表面积; B 和 α 为试样厚度和裂纹长度。 J 积分方法主要通过比较材料函数中初始 J 积分 J_{IC} 和撕裂模量 T_R 的大小来评判材料的抗疲劳性能。 J_{IC} 定义为 J 函数的截距,它依赖于预切割长度,用来描述裂纹萌生的阻力,因此可表征橡胶抗裂纹萌生性能; T_R 定义为 J 函数的斜率,用来描述裂纹的传播阻力,可表征橡胶抗裂纹扩展性能。 J_{IC} 和 T_R 越大,材料抗裂纹萌生和扩展的能力越强。Dong 等采用 J 积分理论和疲劳试验方法研究了二氧化硅/炭黑/天然橡胶复合材料的断裂和疲劳性能,通过比较 J_{IC} 和 T_R 来分析各种填充剂对不同种类橡胶的耐疲劳性的影响,发现随着二氧化硅/炭黑比例增加,填料与橡胶基体的结合力增强,其抗裂纹萌生和扩展的能力增强^[38]。在后续的研究中,Dong 制备了片状氧化石墨烯(GO)增强的天然橡胶(NR)复合材料,用力学性能和 J 积分测试来表征抗断裂性,研究了复合材料的准静态断裂和动态疲劳行为,结果表明,GO 纳米片的掺入极大地提高了复合材料的抗裂纹萌生和抗扩展性^[39]。

2 橡胶疲劳破坏机理

由于橡胶材料内部高分子网络排列具有较大

的复杂性和随机性,其存在独特的非线性大变形、黏弹性效应、Mullins 效应和 Payne 效应等。而且,在实际应用过程中,通常需要在橡胶中加入一些补强剂和填充剂,以提高橡胶的耐磨性、抗撕裂强度、拉伸强度、模量和抗溶胀等性能。然而,填料填充会使橡胶材料的内部微观结构变得更加复杂,且导致加载历史具有多种不同的表现形式,如应力松弛、滞后、疲劳损伤等。目前,现有理论一般只是针对其中某一现象给予相应的物理解释。而对于多种加载历史同时出现并相互耦合的情况,暂难以有成熟的理论和实验方法进行清晰的分析和解释。

2.1 微观裂纹尖端的变化

材料的破坏过程首先经历疲劳裂纹成核阶段,即微观损伤的不断累积造成微观裂纹的萌生。微观裂纹的产生是一种微观局部现象,往往起源于高应力处,通常处于应力集中区域。按照分子运动论的观点,橡胶材料的动态疲劳破坏归因于材料本身分子链上化学键的断裂,即试样在受到周期应力-应变作用过程中,应力不断地集中于化学键能比较弱的部分产生微裂纹。材料表面或内部首先形成微裂纹,随着循环周期外力的继续作用,材料在初始的微裂纹处继续发展,从宏观上展现出材料疲劳破坏的扩展。通常而言,裂纹尖端是一种有规律的双圆形区域,被延伸的直韧带分隔开,含有多个韧带区。图 1 和图 2 分别为扫描电镜下裂纹尖端的正面图和侧面图,如图 1 所示,裂纹尖端由多个由韧带隔开的菱形区域组成。图 2 中,韧带和韧带为多尺度模式,大韧带形成大韧带区,小韧带形成小韧带区,大韧带区中又含有多个小韧带区^[40],显示出一种“丘陵形态”。在橡胶基体中加入与基体分散性好的填料,随着填料含量的增加,韧带变得更薄,更薄的韧带在裂纹尖端均匀分布,有效地增加了裂纹的表面积,这意味着需要更高的断裂能量,材料抗疲劳性能随之变佳(图 3)。Le Cam 等通过一种新颖的“微切削”方法,利用扫描电镜观察了裂纹扩展过程中的微观现象,将橡胶疲劳增长规律与微观区域变化联系起来^[41,42]。他们发现当裂纹尖端拉伸时,椭圆形区域出现,椭圆区域的两侧都有韧带(图 4a),且顶部和底部都有由断裂和收缩引起的高度拉伸韧带(扭结),空腔位于这些区域的后面,其形状为椭圆形(图 4b 和图 5a 中均可观察到椭圆空腔)。分隔

裂纹尖端和空腔的壁很薄,因此可以将其视为一层膜。受到外力后,这层膜被撕裂并露出其后面的大部分空腔,相应的微裂纹开始向垂直于裂纹生长的方向扩展(图 5b)。随后微裂纹不断生长,最终合并,直至椭圆区域被破坏(图 5c),此时韧带断裂并松弛形成的扭结位于椭圆区的顶部和底部,可能是由韧带疲劳或韧带附近的新应力的贡献(图 4c)。最后,裂纹尖端断裂,裂纹扩展。应注意的是,当微裂纹的合并受到限制时,会导致椭圆区破坏不完全,韧带出现在微裂纹之间,并形成几个新的椭圆区(图 5d)。

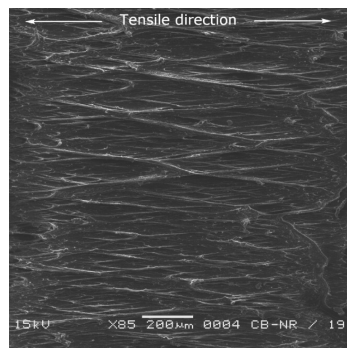


图 1 疲劳裂纹尖端的顶视图^[40](2010 John Wiley and Sons 版权许可)

Figure 1 Top view of a fatigue crack tip (Reprinted with permission from Ref. [40]; Copyright 2010 John Wiley and Sons)

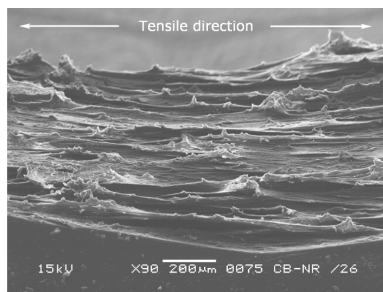


图 2 疲劳裂纹尖端的侧视图^[40](2010 John Wiley and Sons 版权许可)

Figure 2 Side view of a fatigue crack tip (Reprinted with permission from Ref. [40]; Copyright 2010 John Wiley and Sons)

2.2 橡胶的疲劳特性

2.2.1 应力诱导结晶效应

可结晶橡胶(如天然橡胶)在高载荷的机械循环下会产生应力诱导结晶效应,使裂纹尖端具有高结晶度。应力诱导结晶效应可阻止裂纹在垂直于载荷方向的平面内扩展,导致裂纹分叉且没有

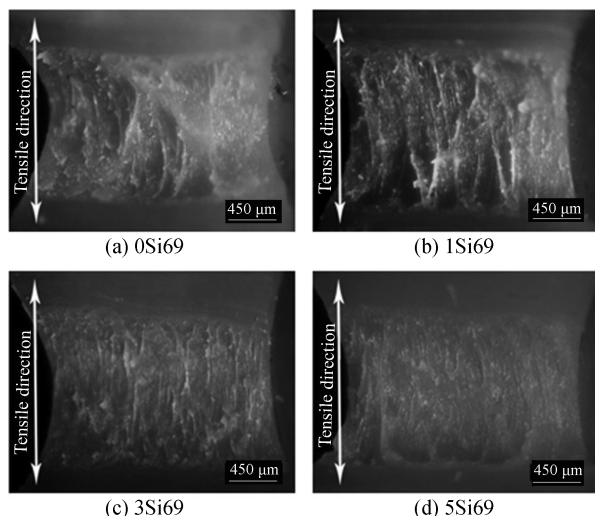


图3 在 800 J/m^2 撕裂能下,实时观察不同 Si69 含量的白炭黑填充天然橡胶^[41] (2015 Wiley Periodicals 版权许可)

Figure 3 Real-time observation of silica-filled NR with different Si69 contents at tearing energy of 800 J/m^2 (Reprinted with permission from Ref. [41]; Copyright 2015 Wiley Periodicals)

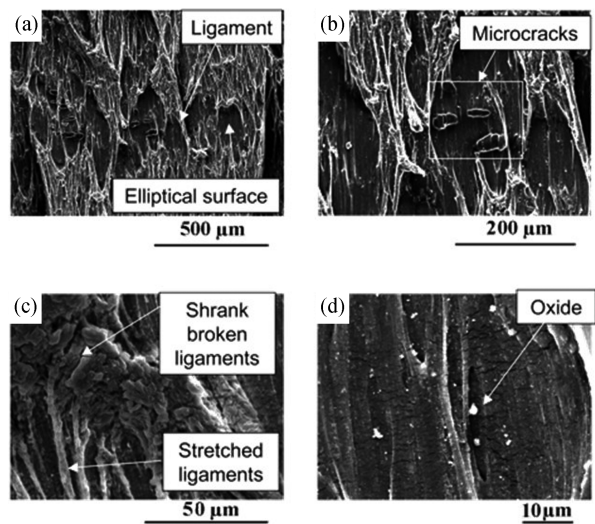


图4 裂纹尖端的微观变化^[42] (2004 American Chemical Society 版权许可)

Figure 4 Microscopic changes at the crack tip (Reprinted with permission from Ref. [42]; Copyright 2004 American Chemical Society)

韧带再生,随后断裂面沿着高度结晶的裂纹尖端同时撕裂、滑动和松弛,形成条纹。在裂纹扩展过程中,应力水平越高,垂直于加载方向的平面内裂纹扩展越小,分叉现象越严重,撕裂能越高,裂纹尖端的结晶区越大、结晶度越高,裂纹的生长速率越低,橡胶的疲劳寿命越高^[43]。Saintier 等研究了

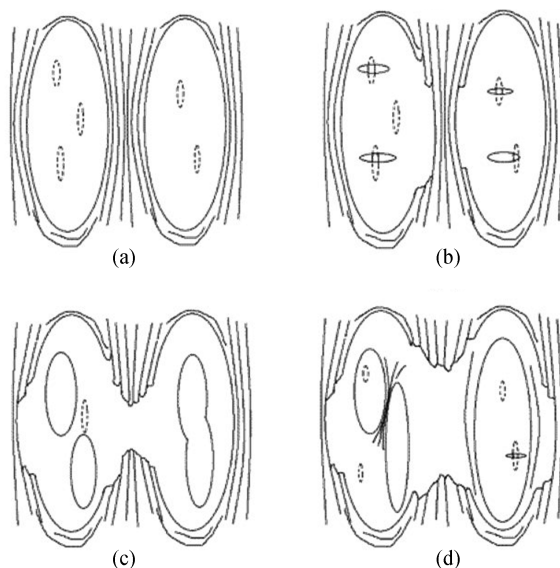


图5 裂纹扩展机制:正视图实线椭圆形为裂纹空腔,虚线为变化趋势^[42] (2004 American Chemical Society 版权许可)

Figure 5 Crack growth mechanism: front view (Reprinted with permission from Ref. [42]; Copyright 2004 American Chemical Society)

天然橡胶的结晶过程,通过非常规应力-应变路径在天然橡胶上观察到了循环硬化,这种循环硬化即是应变诱导结晶的累积过程的结果^[44]。研究得出,在 75% 左右的应变阈值下可以有效地观察到天然橡胶的应力响应,一旦超过阈值,就会发生累积效应并发生循环硬化,形成强烈的裂纹分支(图 6),与单个裂纹扩展过程相比,需要消耗更多的能量,导致整体裂纹扩展速率显著降低。

2.2.2 纳米空化现象

纳米空化为填充橡胶裂纹扩展中一种特有现象^[36,45,46]。纳米粒子的存在导致疲劳过程中的应力集中,使填料与橡胶基体之间出现空隙后形成纳米空腔,最终形成裂纹^[47~50]。Zhang 等利用实时小角度 X 射线散射(SAXS)在炭黑填充的丁苯橡胶(CB-SBR)中检测到纳米空化作用^[47]。他们认为在填充橡胶中,颗粒聚集体之间有限体积的大小与正在增长的纳米腔相同,并通过消除驱动力阻止了空隙进一步增长^[51]。纳米空洞的体积分数、平均尺寸和形状取决于填料的类型、填料/基体界面以及填料的空间分布。粒子越小,界面作用越强引起空化现象的临界静应力就越高。Cao 等研究了硅-苯乙烯-丁二烯橡胶界面键合的变化对纳米空化模式和几何特征的影响。他们将不同数量的多功能硅烷偶联剂接枝到二氧化硅纳米颗

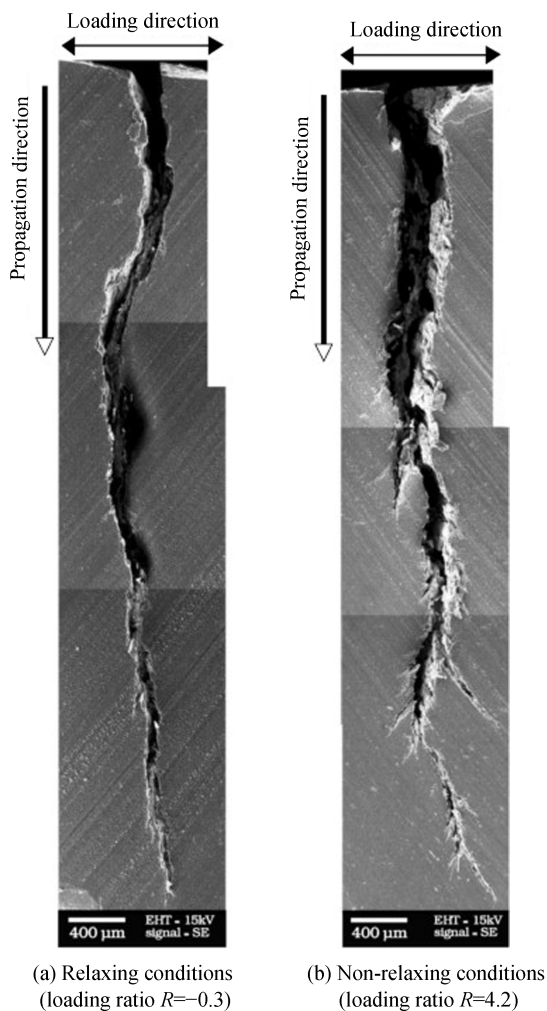


图6 松弛和非松弛状态下裂纹在裂纹扩展平面上的路径:(a)松弛状态(负荷比 $R = -0.3$), (b)非松弛状态(负荷比 $R = 4.2$)^[44] (2011 Elsevier 版权许可)

Figure 6 Crack path under relaxing and non-relaxing conditions in a plane perpendicular to the crack propagation plane: (a) relaxing conditions (loading ratio $R = -0.3$), (b) non-relaxing conditions (loading ratio $R = 4.2$) (Reprinted with permission from Ref. [44]; Copyright 2011 Elsevier)

粒上来调节界面键,通过同步辐射小角度X射线散射测量,检测到了两大类空化现象。结果表明:接枝密度越低,纳米空化含量越低,有利于防止材料发生断裂^[52]。偶联剂接枝改性后,原纤状纳米空穴(图7a)几乎消失,纳米空穴含量随接枝密度升高而升高;超过某一接枝密度后,受限橡胶区域中的纳米空穴(图7b)占主导地位。通过将纳米空化模式从界面脱聚调整为受限区域纳米空化,可以预期具有更好机械性能的橡胶纳米复合材料。

在裂纹扩展时,裂纹处的空化和应力诱导结晶存在竞争^[53]。在较低应变(20%~30%)下,裂纹处空化加速裂纹扩展,此时裂纹扩展主要由位于橡胶裂纹尖端后面由薄膜隔开的空腔控制,在循环荷载作用下,这些空腔会撕裂薄膜并最终合并,导致裂纹尖端的破坏和垂直于加载方向的裂纹扩展;而在较高应变(40%~50%)下,发生应变诱导结晶抵抗裂纹,此时裂纹尖端形成的微晶会阻碍裂纹的生长和扩展导致裂纹分支,从而允许更多的能量耗散来提高裂纹扩展阻力。裂纹扩展速度对疲劳性能也有一定的影响,裂纹扩展速度过低导致空化形成、生长和合并,过高时空化被抑制,但传播断裂过程滞后损耗减少,且条状结构不明显,可能无法建立应变结晶,因此存在一个最佳的扩展速率^[4,30,39,41]。Yan等采用超声辅助混合和原位还原法制备了石墨烯/天然橡胶(GE/NR)复合材料,研究了复合材料的疲劳裂纹扩展,发现在较低的疲劳应变下,GE的加入加速了NR的裂纹扩展,而在较高的应变下,GE的加入延缓了NR的裂纹扩展,这种现象出现的原因就是应变诱导结晶和裂纹处空化的竞争^[54,55]。

2.2.3 滞后现象

橡胶具有粘弹性,在动态载荷下,其应力和应变存在一定的相位差。当橡胶复合材料受到循环加载和卸载过程时,由于粘弹性能量耗散,可以观察到明显的应变落后于应力的现象,即滞后现象。对于填料增强体系,填料分数越高,橡胶的滞后生热程度越大。橡胶在承受外力时,滞后对材料的裂纹扩展起着双重作用:在小应变下,滞后能越大则外界输入的能量消耗在滞后生热上的越多,用于裂纹增长的能量就小,裂纹扩展抗力越大,同时由于小应变下生热较小,可以快速地耗散到环境中,不会因为温度升高导致材料性能变差;在大应变下,由于滞后能的提高,生热增大并累积,不能快速地耗散到环境中,因而裂纹增长速率加快^[35,56]。在橡胶基体中加入填料可显著改善滞后性能,并使裂口尖端钝化,影响裂口的增长方向。目前,橡胶材料滞后生热方面的研究已有大量报道。例如,Meinecke、Studebaker等采用实验的方法,研究了炭黑填充量和交联密度对橡胶生热的影响^[57,58]。Rattanasom等通过对比炭黑、二氧化硅、蒙脱土等填料在相似硬度水平下的力学性能,探讨了各填料在天然橡胶中的滞后生热情况^[59]。

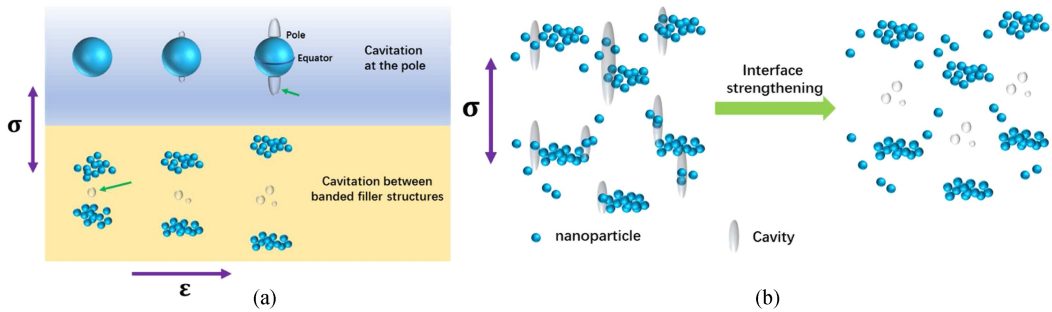


图7 具有弱界面相互作用(a)和加强界面结合(b)的空化模式, σ 表示应力^[52](2018 John Wiley and Sons 版权许可)

Figure 7 Cavitation mode with weak interfacial interaction (a) and strengthened interfacial bonding (b) (Reprinted with permission from Ref. [52]; Copyright 2018 John Wiley and Sons)

近年来,计算机和有限元数值模拟方法的发展极大地推动了橡胶疲劳及生热方面的研究。例如,Beringer 等通过研究橡胶轮胎生热速率的敏感系数,提出了一种简单快速的用于预测轮胎稳态温度场峰值的方法,并将其用于估算由于轮胎帘线和橡胶发热量不同而导致的稳态轮胎滚动温度变化的幅度^[60]。Gibert 等基于变形指数和热力耦合理论,探索了实心轮胎的滞后生热情况^[61]。危银涛等基于热力耦合理论计算了子午线轮胎的稳态温度场分布和滚动阻力^[62]。Han 等采用有限元方法计算了容积式电机中橡胶减震套的温度场和热应力及其它们对泊松比、泥浆压力、转子转速等的敏感性,发现该模型适用于研究橡胶制品的高温疲劳分析^[63]。Li 等通过结合实验和有限元分析方法建立了一个热力耦合模型,综合考虑了同步带传动橡胶的非线性粘弹性和啮合干扰的接触非线性,准确计算了同步带的温度分布、能量耗散和传动效率,并采用热力耦合法研究了橡胶传动带的温度场分布和滞后损耗^[64]。Li 等进一步利用有限元分析方法,提出了预测齿形三角带弯曲疲劳寿命的经验公式^[65]。因此,通过有限元数值模拟方法对橡胶材料及其制品设计提供理论指导,并基于橡胶超弹性理论和粘弹性理论,开发橡胶复合材料在动态载荷下疲劳寿命和滞后生热的数值模拟算法,可实现橡胶复合材料及其制品的优化设计。

2.2.4 Mullins 效应

Mullins 效应是指当填充橡胶循环载荷的最大应变保持恒定时,与前一个周期相比,每个周期的最大应力都显著降低的现象,所以在设计填充橡胶时需要考虑 Mullins 效应对复合材料的影响。

填充橡胶的 Mullins 效应一般认为是橡胶基体上的高分子链在循环载荷作用下发生断裂引起的。在循环加载过程中,较短的分子链首先达到最大伸长量,从而使其在具有较弱分子作用的位置出现断裂,而高分子链的断裂直接导致了应力出现软化。由于分子链的断裂不可恢复,在后续加载过程中,只要应变低于历史应变,宏观应力都将低于首次加载时的量。然而,实际上高分子链的断裂是一个渐变过程。在受力过程中,并非所有短链均会在首次加载时达到最大伸长。另外,短链在达到最大伸长后并非一定会发生断裂。Wan 等通过粗粒分子动力学模拟研究了弹性体在长期循环载荷作用下的力学响应和伴随的微观结构演化,发现在低交联密度时,Mullins 效应是由沿外力作用方向的链延伸和链滑移引起的,而在高交联密度时,Mullins 效应主要是由共价键断裂引起^[66,67]。此外,高度交联体系具有更好的机械强度,但由于键的大量断裂可能导致宏观断裂,因此存在一个最佳的交联密度来优化机械强度和抗疲劳性能。Guo 等利用内部状态变量理论探讨了炭黑填充丁苯橡胶的非弹性疲劳过程,通过定性和定量分析该橡胶体系的历史依赖循环响应,探索了预拉伸和填料含量对丁苯橡胶历史依赖性循环相应的影响,并建立了橡胶链-炭黑簇作用模型来解释循环载荷作用下橡胶内部发生的非弹性疲劳机理(图8)^[68]。他们认为,填充体系的循环载荷作用下,材料内部的疲劳一方面可以归结于高分子链在循环载荷作用下逐渐出现断裂,而另一方面,在橡胶基体与填料界面处,高分子链更易于从填料表面剥离,并最终形成局部应力集中,诱导疲劳裂纹成核。通过对 Mullins 效应的研究,可设计

出使用寿命长的弹性体,同时开发理论模型以预测填充橡胶的疲劳行为^[69~72]。

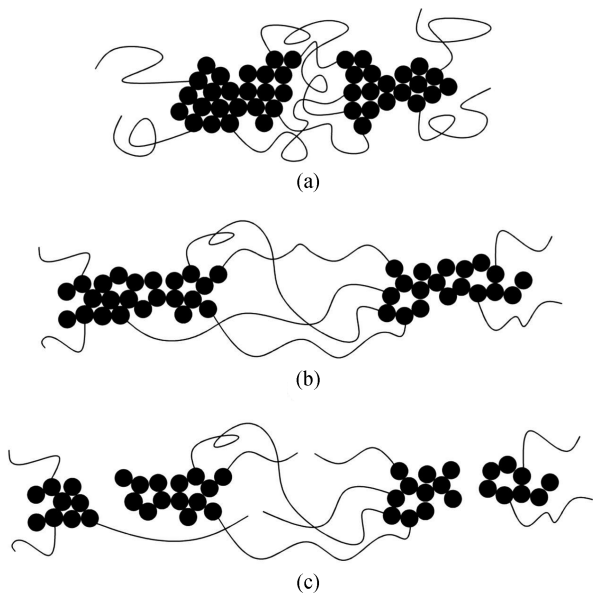


图8 预拉伸循环加载填充橡胶的物理机制: (a)初始网络, (b)预拉伸网络和 (c)预拉伸循环加载后的网络重排^[68] (2017 Elsevier Ltd. 版权许可)

Figure 8 Physical mechanisms in pre-stretched cyclically loaded filled rubbers: (a) initial network, (b) pre-stretched network and (c) network rearrangement after pre-stretched cyclic loading (Reprinted with permission from Ref. [68]; Copyright 2017 Elsevier Ltd.)

2.2.5 Payne 效应

Payne 效应是对于填充橡胶而言,当橡胶样品受到较小的动态应变振幅时,其弹性模量在一定的应变比后会迅速下降的现象。在复合材料中 Payne 效应表征了橡胶与橡胶、橡胶与填料、填料与填料之间的相互作用,可用来判断填料在橡胶基体中是否分散均匀。Payne 效应越低,分布越均匀^[55]。为了探究 Payne 效应与橡胶疲劳性能的关系,宋新星等通过研究白炭黑填充天然橡胶在拉伸疲劳过程中结构及动态粘弹性的演变,发现硫化橡胶疲劳寿命与白炭黑粒子的网络化程度呈线性关系,疲劳后试样中的白炭黑粒子聚集体现一定程度上的团聚^[73]。宋大龙等通过改变填料体系中炭黑/白炭黑的用量比,分析了炭黑/白炭黑复合填料网络在天然橡胶屈挠疲劳过程中的作用,发现由于炭黑-白炭黑填料相互作用较弱,在反复应力作用下容易打破和重建,使分子链段能够更快地适应外力作用,因此,填料并用体系的耐疲劳寿命更优^[74]。而单一填料体系中的填料-填料间

相互作用强,阻碍了橡胶分子链段的运动,使得橡胶分子链中的化学键在应力作用下更容易被打断,耐疲劳性能不足。另外,强相互作用填料网络的破坏会增加橡胶疲劳过程中的内耗,升高温度,强化氧化反应,最终导致耐疲劳性能下降。Liu 等制备出一种有机改性的纳米二氧化硅/炭黑的丁二烯橡胶共凝橡胶(N-SSBR),结果表明共凝橡胶 N-SSBR 裂纹横截面粗糙且均匀分布,基体界面模糊且具有很少的应力集中点,具有更低的 Payne 效应和更好的抗挠曲疲劳性^[75]。另外,Kraus 等还提出了一种可描述 Payne 效应的粘弹性本构模型,该模型建立了动态模量(储能模量或损耗模量)与应变峰值之间的函数关系^[76]。

通过对应力诱导结晶效应、纳米空化现象、滞后现象、Mullins 效应、Payne 效应等橡胶疲劳特性的系统研究,可以帮助研究者更为全面地分析橡胶损耗能量的机理,从而设计高寿命、低损耗、高耐疲劳性能的橡胶材料。

3 影响橡胶疲劳性能的因素

3.1 机械载荷历史

材料受到外部机械载荷时会产生裂纹,机械载荷历史常用以下参数来量化:最大/最小应力、 R -比(最大应力/最小应力)、频率、振幅等。对于在应变诱导作用下,橡胶由于应变诱导结晶效应,其在一定范围内增加最小应变可以显著提升材料的疲劳寿命。Cadwell 研究了未填充的硫化天然橡胶,发现在恒定的应变振幅下,天然橡胶的疲劳寿命随着最小应变的增加而提高,超过一个中等的最小应变水平(200%)后,额外的最小应变会降低寿命^[6]。Lindley 研究了天然橡胶的疲劳裂纹扩展速率与 R -比(最大应力/最小应力)的关系,在未完全消除载荷的循环中($R > 0$),天然橡胶的疲劳裂纹扩展速率显著下降。 $R = -1$ 时天然橡胶未出现结晶,外部载荷将导致其快速失效。当裂纹扩展时,应变幅度的增加导致裂纹行为的改变:低振幅应变增加导致局部裂纹扩展,裂纹区域彼此之间的相互作用形成较小的局部裂纹前沿;高振幅的增加导致长裂纹前沿,并显示出明显的条纹^[4]。在单轴拉伸载荷作用下,即使峰值应力增大,疲劳裂纹扩展阻力也随着应变幅度的增大而增大^[44,77]。

另外,橡胶疲劳寿命也一定程度上受载荷加

载方式的影响,例如 Ayoub 等研究了丁苯橡胶在拉伸、扭转和拉伸-扭转载荷下的疲劳寿命,发现最大主应变不能准确预测橡胶试件的寿命^[78]。Verron 和 Andriyana 通过多轴疲劳试验研究,发现构型应力张量可以统一多轴疲劳寿命数据^[13]。黄锴等基于裂纹扩展理论,采用有限元数值模拟方法开发了橡胶的多轴疲劳寿命算法,并计算了硅橡胶哑铃型单轴拉伸试样、平面拉伸试样及十字形等双轴拉伸试样的疲劳寿命,发现等双轴拉伸下应变能密度最大,且硅橡胶在等双轴拉伸下可能具有最佳的综合性能^[79]。Mars 研究了在拉伸、压缩、松弛和非松弛循环等多种条件下应变结晶对橡胶疲劳裂纹成核行为的影响,通过将非线性弹性应以应变行为、疲劳裂纹扩展特性和损伤积累特征与 Haigh 图和 Cadwell 图相结合,证明相对简单的理想化模型则可以可靠地预测在各种条件下观察到的疲劳行为^[80]。

3.2 填料的影响

对于具有填充物的橡胶材料,其疲劳破坏机理更为复杂。因为填充橡胶的疲劳不仅涉及到橡胶基体的疲劳,还涉及到填充材料与基体之间的相互作用。当橡胶基体中嵌入填料时,填料网络受外界载荷而发生可逆变形后,会产生能量耗散并增强抗裂性,但填料浓度过高可能会造成填料团聚体应力集中,从而导致韧性损失甚至拉伸强度下降^[77]。例如,Le Cam 等利用原位扫描电镜观察了橡胶疲劳裂纹尖端的微观组织结构演化情况,认为氧化锌等助剂与橡胶基体的脱附引起的空穴是导致疲劳裂纹扩展的主要诱因,如图 9 所示^[42]。

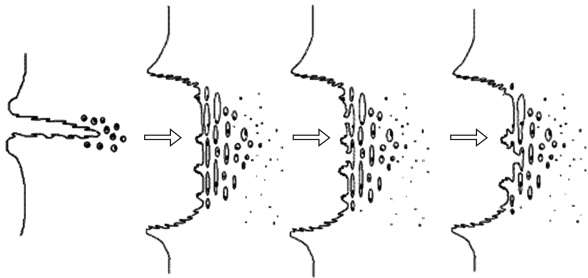


图 9 橡胶裂纹扩展^[42] (2004 American Chemical Society 版权许可)

Figure 9 Crack propagation of rubbers (Reprinted with permission from Ref. [42]; Copyright 2004 American Chemical Society)

总体而言,复合材料中填料粒子分散尺度越小,分布越均匀,沿载荷作用方向产生的韧带越细且均匀,开裂所需耗散的能量也越高。填料粒子与基体之间相互作用越强,韧带可承受的载荷越高,复合材料抗疲劳性能越好^[81~83]。

在填充橡胶疲劳性能的研究中,大多以炭黑、石墨烯以及碳纳米管为填料,其对橡胶材料的补强机理和抗疲劳机理各不相同。炭黑是橡胶改性研究中最主要的补强,外部作用力使炭黑粒子表面的橡胶分子链发生滑移,应力均匀从而达到补强的效果。炭黑的粒径越小、粒径分布越窄,抗疲劳性能越好。Weng 等研究了不同粒径、不同份数的白炭黑对天然橡胶(NR)裂纹扩展行为的影响。利用超高速显微摄像技术对裂纹扩展尖端进行实时观察,结果显示添加 20 phr 原生粒径为 15 nm 的气相法白炭黑时,裂纹尖端韧带均匀且细密,对裂纹扩展起到很好的阻碍作用^[84]。

石墨烯是一种性能优异的二维纳米材料,强度高且导电导热性能优良,因此逐渐得到橡胶研究者的关注。Zhou 等从能量耗散的角度出发,设计了由 GE 组成的填充剂网络,发现 GE 网络的能量耗散不仅扩展了高撕裂能量耗散的区域,还提高了天然橡胶-溶聚丁二烯-苯乙烯橡胶的拉伸强度、韧性和抗裂性^[77]。石墨烯片层之间的吸引作用使其在橡胶基体中分散性较差,改性后可使分散能力大大提升,改善复合材料的抗疲劳性能。Malas 等将改性后的膨胀石墨与天然橡胶分别在存在和不存在炭黑的情况下混合,纳米复合材料的扫描电子显微镜图像显示非常粗糙的表面,这说明改性膨胀石墨起到了屏障的作用,赋予复合材料良好的抗裂性能^[81]。

碳纳米管可看作石墨片层卷曲形成的同心圆柱,具有很大的长径比,特殊的结构使其在拥有优良导电、导热性能的同时兼具同纳米纤维材料一样的补强特征。黄舟等用碳纳米管作为填料填充制备丁苯橡胶(SBR)复合材料,并对其宽应变内(-30%~100%)的耐疲劳性能进行研究,结果表明随着碳纳米管用量的增大,相同应变条件下 SBR 复合材料的疲劳寿命缩短,裂纹增长速率增加^[85]。Ding 等采用硅烷偶联剂三乙氧基硅丙基四硫醚对碳纳米管进行改性,改性后的碳纳米管能很好地分散在天然橡胶基体中并形成一個强韧的网络,材料具有良好的抗裂性^[86]。

近年来,多种杂化填料、纳米填充材料、新型填料如粘土等在抗疲劳方面也有重要的应用。不同种类的填料加入橡胶基体后,往往可赋予材料多重性能。Liu 制备出一种有机改性的纳米二氧化硅/炭黑的丁二烯橡胶共凝橡胶(N-SSBR),结果表明共凝橡胶 N-SSBR 裂纹横截面粗糙且均匀分布,基体界面模糊且具有很少的应力集中点,具有更低的 Payne 效应和更好的抗挠曲疲劳性^[75]。纳米分散填料在橡胶基体高度分散,加入后可钝化裂纹,提高复合材料的滞后和撕裂能,减缓裂纹扩展速度,与一般填料相比具有更大的优势。Wu 等发现在丁苯橡胶弯曲疲劳实验中加入 5 份纳米分散粘土后,炭黑填充丁苯橡胶的使用寿命显著提高,粘土的加入提高了复合材料的滞后和撕裂能且不会降低复合材料的交联度^[56]。

3.3 动态键的影响

高分子材料受到外力使内部材料断裂,形成微裂纹,撤去外力后可利用动态键耗散能量或者动态键重构的方法,提升橡胶的疲劳性能。利用动态键耗散能量是指将较弱的动态键与较强的橡胶交联网络联合后,材料受外部载荷时较弱的动态键在交联网络之前断裂,提供有效的能量耗散,减少用于裂纹萌生的能量^[87]。动态键重构方法通过在橡胶中引入氢键、离子键、二硫键等可逆动态键,在断键时消耗能量且动态键可再次生成,在耗散能量的过程中提高了材料的耐疲劳性能^[88~90]。

3.3.1 动态非共价键

动态非共价键的键能较小,与聚合物网络结合后可快速实现网络重构,完成材料断裂部分的修复。氢键的结合能适中且可调,其具有良好的方向性和亲和性,因此常作为动态非共价键的一种来提升材料的耐疲劳性能。氢键在加热后断裂,在一定条件下能够再次形成,这种可逆性可提高材料的力学性能,增强断裂强度^[91~93]。Liu 等通过将较弱的牺牲氢键和较强的锌三唑配位键接入顺式 1,4-聚异戊二烯网络中,氢键在锌基单元断裂之前断裂,有效地耗散能量并促进链取向,在裂纹尖端处的基于锌的动态键和氢键可重新形成,材料的抗裂性增强^[94]。Peng 等基于氢键作用和 Diels-Alder 交联的双可逆网络,制备了一种高性能、高修复效率的自修复弹性体^[95]。当受到外力时,加入氢键后材料在每个应变下的能量耗散效率增加,材料的耐疲劳性能大大提升,使得材料

的韧性提高了 6.2 倍,断裂强度提高了 12.3 倍。

3.3.2 动态共价键

动态共价键具有较高的结合力,引入动态共价键可使橡胶具有更好的力学性能和更强的抗挠裂性。二硫键是应用最为广泛的动态共价键之一,在反应过程中二硫键在还原剂作用下可还原成巯基,之后巯基可重新被氧化为二硫键,该过程中的氧化还原反应条件温和且便于控制,可使橡胶获得自修复性能,增强抗裂性^[96]。Lu 等制备了一种基于动态二硫键置换和热可逆氢键的双交联自愈循环氧化天然橡胶(ENR)。结果表明,通过在同一体系中引入不同结构的芳香族二硫化物,促进二硫化物的交换,材料的自愈合效率大大提高,制备出的双交联 ENR 循环疲劳性能增强^[97]。研究表明,CuCl₂ 对于催化硫化橡胶交联网络的重组十分有效。利用 CuCl₂ 的复合催化作用,可促使二硫键和多硫键之间进行循环交叉反应,实现二硫键的复分解,不会形成自由基和离子中间体。Xiang 根据这一原理制备了一种加热后可熔的硫化聚丁二烯橡胶,这种橡胶可以像热塑性塑料一样进行加工,从而可使其物理机械性能维持良好水平,疲劳寿命大大提高^[98]。

3.4 橡胶种类的影响

通用橡胶减震产品一般采用耐疲劳性较好的天然橡胶,有时也会采用结晶性能较低的丁苯橡胶(SBR)。当橡胶大分子处于低应变时,玻璃化温度越大,链段活动的自由空间对疲劳破坏的作用使得橡胶的耐疲劳性能更好;当橡胶大分子处于高应变时,应力诱导结晶作用有利于材料阻碍疲劳破坏。因此在低应变下 SBR 阻碍疲劳破坏性更好,超过一定应变值后 NR 更好^[99]。此外,对于一些高负荷的减震橡胶制品,可选择撕裂强度较高的聚氨酯橡胶;当处于高低温、油类环境下,可选择硅橡胶、乙丙橡胶等;大应力应变环境下可选择主链饱和的橡胶或者具有吸电子侧基的橡胶品种如氯丁橡胶等;丁腈橡胶则因为其耐燃料特性特别适合石油和天然气工业中的应用。因此,在选择生胶时,应综合考虑产品的各项使用性能和环境要求,同时还应考虑橡胶大分子、配合剂与填料之间复杂的相互作用关系。

3.5 环境的影响

环境如自由基、氧气、臭氧、紫外线等会导致橡胶疲劳寿命降低且引发裂纹,而惰性环境(如氮

气)可使疲劳裂纹扩展速率降低。Crabtree 和 Biggs 发现过氧化物光解会产生自由基,可引发橡胶的裂解。在反应时,过氧化物充当分解反应的催化剂加速自由基的生成。目前发现叔丁氧基、苯基、苯甲酰基、乙酰基和羟基等基团的裂解也可产生自由基从而导致裂纹的萌生^[100]。Kim 等通过图像和傅里叶变换红外光谱分析,在受控条件下研究了天然橡胶的臭氧氧化特性,结果表明天然橡胶在碳-碳双键处发生臭氧氧化反应,且连续断链会产生羰基化合物如醛或酮,通过图像分析观察到许多规则间隔的长细裂纹^[101]。

将聚合物薄膜与橡胶相结合也是一种提升橡胶抗裂纹性能的方法,通过橡胶表面薄膜的屏蔽作用,可防止应变引起的橡胶开裂,且薄膜可阻止外界气体进入橡胶基体内,使材料具有较好的抗老化和抗裂纹能力。Xiang 等制备了一种氢键合聚丙烯酸(PAA)/聚环氧乙烷(PEO)多层薄膜,该薄膜与橡胶结合后,PAA 的塑性变形以及 PEO 的多分散性可防止应变引起的开裂,并形成高达 100%应变的阻气层使材料抗老化性提高^[102]。

3.6 影响橡胶疲劳性能的其他因素

电子束辐射可提高橡胶材料的耐疲劳性能,辐射可使复合材料交联过程稳定,降低疲劳载荷和自然老化对材料的影响。Samaca Martinez 研究了电子束辐射对苯乙烯-丁二烯橡胶/再生丙烯腈-丁二烯橡胶共混物的热性能、疲劳寿命和自然老化的影响^[103]。在辐照下,多官能单体三羟甲基丙三酸酯作为助剂使得聚合物共混物之间发生更多的交联,共混物在辐照诱导过程中交联稳定性增加,疲劳寿命提高。除此之外,硫化系统^[104]、硫化状态^[105]、温度^[106]、抗氧剂^[107]、工艺条件等对橡胶的疲劳性能也有一定的影响。

4 未来的展望

近年来,橡胶材料的疲劳性能研究和抗疲劳复合材料的设计取得了一定的进展,显示出实际应用的巨大潜力,但同时也面临许多难题和挑战^[108]。(1)目前橡胶疲劳寿命影响因素的研究主要集中在填料和机械载荷方面,动态键重构及其他结构改性技术作为一种提升材料抗疲劳性能的新方法,可使断裂的交联链重新形成,此方法对于未来的研究具有重要影响。(2)材料裂纹扩展的多数研究停留在宏观层面,未来应侧重于微观层

面。(3)目前对橡胶疲劳性能的研究只适用于简单情形如单轴拉伸或循环载荷。未来研究重点应当侧重于更复杂的情况,如多轴载荷、极高载荷、动态疲劳等,以期实现橡胶疲劳行为理论和实际的完美结合。

参考文献:

- [1] Mars, W.; Fatemi, A. A literature survey on fatigue analysis approaches for rubber. *Int. J. Fatigue*, **2002**, 24(9), 949-961.
- [2] Shangguan, W. B.; Wang, X. L.; Deng, J. X.; Rakheja, S.; Pan, X. Y.; Yu, B. Experiment and modeling of uniaxial tension fatigue performances for filled natural rubbers. *Mater. Des.*, **2014**, 58, 65-73.
- [3] Wang, X. L.; Shangguan, W. B.; Rakheja, S.; Li, W. C.; Yu, B. A method to develop a unified fatigue life prediction model for filled natural rubbers under uniaxial loads. *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.*, **2014**, 37(1), 50-61.
- [4] Flamm, M.; Spreckels, J.; Steinweger, T.; Welten, U. Effects of very high loads on fatigue life of NR elastomer materials. *Int. J. Fatigue*, **2011**, 33(9), 1189-1198.
- [5] Zine, A.; Benseddig, N.; Naït Abdelaziz, M. Rubber fatigue life under multiaxial loading: numerical and experimental investigations. *Int. J. Fatigue*, **2011**, 33(10), 1360-1368.
- [6] Cadwell, S. M.; Merrill, R. A.; Sloman, C. M.; Yost, F. L. Dynamic fatigue life of rubber. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **1940**, 12(1), 19-23.
- [7] Tee, Y. L.; Loo, M.; Andriyana, A. Recent advances on fatigue of rubber after the literature survey by Mars and Fatemi in 2002 and 2004. *Int. J. Fatigue*, **2018**, 110(9), 115-129.
- [8] Marco, Y.; Huneau, B.; Masquelier, I.; Le Saux, V.; Charrier, P. Prediction of fatigue properties of natural rubber based on the descriptions of the cracks population and of the dissipated energy. *Polym. Test.*, **2017**, 59, 67-74.
- [9] Shangguan, W. B.; Zheng, G. F.; Liu, T. K.; Duan, X. C.; Rakheja, S. Prediction of fatigue life of rubber mounts using stress-based damage indexes. *Proc. Inst. Mech. Eng. Part L J. Mater. Des. Appl.*, **2017**, 231(8), 657-673.
- [10] Luo, R. K. Shear criterion and experimental verification for antivibration fatigue design. *Exp Mech*,

- 2022**, 62(3), 537-547.
- [11] Dong, Y. F.; Yao, X. F.; Li, J. S.; Shen, Y.; Wu, R. F.; Ke, Y. C. Fatigue crack initiation life prediction of the rubber damper based on seq-N curve of rubber material. *J. Test. Eval.*, **2021**, 49(2), 20180666.
- [12] Abraham, F.; Alshuth, T.; Jerrams, S. The effect of minimum stress and stress amplitude on the fatigue life of non strain crystallising elastomers. *Mater. Des.*, **2005**, 26(3), 239-245.
- [13] Verron, E.; Andriyana, A. Definition of a new predictor for multiaxial fatigue crack nucleation in rubber. *J. Mech. Phys. Solids*, **2008**, 56(2), 417-443.
- [14] Gent, A. N.; Lindley, P. B.; Thomas, A. G. Cut growth and fatigue of rubbers. I. The relationship between cut growth and fatigue. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1964**, 8(1), 455-466.
- [15] Ayoub, G.; Naït-Abdelaziz, M.; Zaïri, F.; Gloaguen, J. M.; Charrier, P. A continuum damage model for the high-cycle fatigue life prediction of styrene-butadiene rubber under multiaxial loading. *Int. J. Solids Struct.*, **2011**, 48(18), 2458-2466.
- [16] Mars, W. V.; Fatemi, A. Nucleation and growth of small fatigue cracks in filled natural rubber under multiaxial loading. *J. Mater. Sci.*, **2006**, 41(22), 7324-7332.
- [17] Zine, A.; Benseddiq, N.; Abdelaziz, M. N.; Hocine, N. A.; Bouami, D. Prediction of rubber fatigue life under multiaxial loading. *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.*, **2006**, 29(3), 267-278.
- [18] Mars, W. V.; Fatemi, A. Criteria for fatigue crack nucleation in rubber under multiaxial loading. In: Besdo, D; Schuster, R. H.; Ihlemann, J. *2nd European Conference on Constitutive Models for Rubber*. Hannover: Constitutive Models for Rubber, **2001**, 2, 213-219.
- [19] Li, F. Z.; Liu, J. P.; Mars, W. V.; Chan, T. W.; Lu, Y. L.; Yang, H. B.; Zhang, L. Q. Crack precursor size for natural rubber inferred from relaxing and non-relaxing fatigue experiments. *Int. J. Fatigue*, **2015**, 80, 50-57.
- [20] Belkhiria, S.; Hamdi, A.; Fathallah, R. Cracking energy density for rubber materials; computation and implementation in multiaxial fatigue design. *Polym. Eng. Sci.*, **2020**, 60(9), 2190-2203.
- [21] Sun, Y.; Yang, M. H.; Zhang, M. H.; Fu, M. F.; Zhang, Z. H.; Zhou, X. H. The life expectation of a hydraulic front-fork vibration absorber under random excitation. *2nd Asia-Pacific Conference on Systems Integrity and Maintenance*, **2000**, 367-371.
- [22] Ayoub, G.; Naït-Abdelaziz, M.; Zaïri, F.; Gloaguen, J. M.; Charrier, P. Fatigue life prediction of rubber-like materials under multiaxial loading using a continuum damage mechanics approach: effects of two-blocks loading and R ratio. *Mech. Mater.*, **2012**, 52, 87-102.
- [23] Wang, B.; Lu, H. B.; Kim, G. H. A damage model for the fatigue life of elastomeric materials. *Mech. Mater.*, **2002**, 34(8), 475-483.
- [24] 黄鹏程, 王聪昌, 陈凯. 车用橡胶衬套疲劳的有限元分析. *橡胶工业*, **2013**, 60(8), 488-492.
- [25] Le Cam, J. B. Strain-induced crystallization in rubber: a new measurement technique. *Strain*, **2018**, 54(1), e12256.
- [26] Loukil, M. T.; Corvec, G.; Robin, E.; Miroir, M.; Le Cam, J. B.; Garnier, P. Stored energy accompanying cyclic deformation of filled rubber. *Eur. Polym. J.*, **2018**, 98, 448-455.
- [27] Samaca Martinez, J. R.; Le Cam, J. B.; Balandraud, X.; Toussaint, E.; Caillard, J. Mechanisms of deformation in crystallizable natural rubber. Part 2: quantitative calorimetric analysis. *Polymer*, **2013**, 54(11), 2727-2736.
- [28] Samaca Martinez, J. R.; Le Cam, J. B.; Balandraud, X.; Toussaint, E.; Caillard, J. Mechanisms of deformation in crystallizable natural rubber. Part 1: thermal characterization. *Polymer*, **2013**, 54(11), 2717-2726.
- [29] 罗文波, 姜侠, 胡小玲, 黄友剑. 减振橡胶疲劳黏滞生热的仿真分析. *振动与冲击*, **2021**, 40(12), 210-218.
- [30] Miehe, C.; Schänzel, L. M. Phase field modeling of fracture in rubbery polymers. Part I: finite elasticity coupled with brittle failure. *J. Mech. Phys. Solids*, **2014**, 65, 93-113.
- [31] Noriman, N. Z.; Ismail, H. Properties of styrene butadiene rubber (SBR)/recycled acrylonitrile butadiene rubber (NBRr) blends: the effects of carbon black/silica (CB/Sil) hybrid filler and silane coupling agent, Si69. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2012**, 124(1), 19-27.
- [32] Rivlin, R. S.; Thomas, A. G. Rupture of rubber. I. Characteristic energy for tearing. *J. Polym.*

- Sci.*, **1953**, 10(3), 291-318.
- [33] Schieppati, J.; Schrittmesser, B.; Tagliabue, S.; Andena, L.; Holzner, A.; Poduška, J.; Pinter, G. Fatigue analysis and defect size evaluation of filled NBR including temperature influence. *Materials (Basel)*, **2022**, 15(11), 3745.
- [34] Lake, G. J. Aspects of fatigue and fracture of rubber. *Prog. Rubber Technol.*, **1983**, 45(1), 89-143.
- [35] 黄舟, 项可璐, 杨磊, 吴友平. 少量不同填料对炭黑/丁苯橡胶复合材料抗疲劳破坏性能的影响及其机理. *合成橡胶工业*, **2013**, 36(4), 268-273.
- [36] Weng, G. S.; Chang, A. J.; Fu, K.; Kang, J.; Ding, Y. X.; Chen, Z. R. Crack growth mechanism of styrene-butadiene rubber filled with silica nanoparticles studied by small angle X-ray scattering. *RSC Adv.*, **2016**, 6(10), 8406-8415.
- [37] Begley, J. A.; Landes, J. D. J integral as a fracture criterion. *ASTM Special Tech. Publ.*, **1972**, 1-23.
- [38] Dong, B.; Liu, C.; Wu, Y. P. Fracture and fatigue of silica/carbon black/natural rubber composites. *Polym. Test.*, **2014**, 38, 40-45.
- [39] Dong, B.; Liu, C.; Zhang, L. Q.; Wu, Y. P. Preparation, fracture, and fatigue of exfoliated graphene oxide/natural rubber composites. *RSC Adv.*, **2015**, 5(22), 17140-17148.
- [40] Beurrot, S.; Huneau, B.; Verron, E. *In situ* SEM study of fatigue crack growth mechanism in carbon black-filled natural rubber. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2010**, 117, 1260-1269.
- [41] Yao, H.; Weng, G. S.; Liu, Y. P.; Fu, K.; Chang, A. J.; Chen, Z. R. Effect of silane coupling agent on the fatigue crack propagation of silica-filled natural rubber. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2015**, 132(20), 41980.
- [42] Le Cam, J. B.; Huneau, B.; Verron, E.; Gornet, L. Mechanism of fatigue crack growth in carbon black filled natural rubber. *Macromolecules*, **2004**, 37(13), 5011-5017.
- [43] Le Cam, J. B.; Toussaint, E. The mechanism of fatigue crack growth in rubbers under severe loading: the effect of stress-induced crystallization. *Macromolecules*, **2010**, 43(10), 4708-4714.
- [44] Saintier, N.; Cailletaud, G.; Piques, R. Cyclic loadings and crystallization of natural rubber: an explanation of fatigue crack propagation reinforcement under a positive loading ratio. *Mater. Sci. Eng. A*, **2011**, 528(3), 1078-1086.
- [45] Weng, G. S.; Huang, G. S.; Lei, H. X.; Qu, L. L.; Nie, Y. J.; Wu, J. R. Crack initiation and evolution in vulcanized natural rubber under high temperature fatigue. *Polym. Degrad. Stabil.*, **2011**, 96(12), 2221-2228.
- [46] Liu, S. L.; Fan, X. S.; He, C. B. Improving the fracture toughness of epoxy with nanosilica-rubber core-shell nanoparticles. *Compos. Sci. Technol.*, **2016**, 125, 132-140.
- [47] Zhang, H.; Scholz, A. K.; de Crevoisier, J.; Vion-Loisel, F.; Besnard, G.; Hexemer, A.; Brown, H. R.; Kramer, E. J.; Creton, C. Nanocavitation in carbon black filled styrene-butadiene rubber under tension detected by real time small angle X-ray scattering. *Macromolecules*, **2012**, 45(3), 1529-1543.
- [48] Fond, C. Cavitation criterion for rubber materials: a review of void-growth models. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **2001**, 39(17), 2081-2096.
- [49] Fond, C.; Lobbrecht, A.; Schirrer, R. Polymers toughened with rubber microspheres: an analytical solution for stresses and strains in the rubber particles at equilibrium and rupture. *Int. J. Fract.*, **1996**, 77(2), 141-159.
- [50] Loyens, W.; Groeninckx, G. Deformation mechanisms in rubber toughened semicrystalline polyethylene terephthalate. *Polymer*, **2003**, 44(17), 4929-4941.
- [51] Zhang, H.; Scholz, A. K.; Vion-Loisel, F.; Merckel, Y.; Brieu, M.; Brown, H.; Roux, S.; Kramer, E. J.; Creton, C. Opening and closing of nanocavities under cyclic loading in a soft nanocomposite probed by real-time small-angle X-ray scattering. *Macromolecules*, **2013**, 46(3), 900-913.
- [52] Cao, X. J.; Zhou, X.; Weng, G. S. Nanocavitation in silica filled styrene-butadiene rubber regulated by varying silica-rubber interfacial bonding. *Polym. Adv. Technol.*, **2018**, 29(6), 1779-1787.
- [53] Zhang, H.; Scholz, A. K.; Merckel, Y.; Brieu, M.; Berghezan, D.; Kramer, E. J.; Creton, C. Strain induced nanocavitation and crystallization in natural rubber probed by real time small and wide angle X-ray scattering. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **2013**, 51(15), 1125-1138.
- [54] Yan, N.; Xia, H. S.; Zhan, Y. H.; Fei, G. X. New insights into fatigue crack growth in graphene-filled natural rubber composites by microfocus hard-

- X-ray beamline radiation. *Macromol. Mater. Eng.*, **2013**, 298(1), 38-44.
- [55] Ramier, J.; Gauthier, C.; Chazeau, L.; Stelandre, L.; Guy, L. Payne effect in silica-filled styrene-butadiene rubber: influence of surface treatment. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **2007**, 45(3), 286-298.
- [56] Wu, Y. P.; Zhao, W.; Zhang, L. Q. Improvement of flex-fatigue life of carbon-black-filled styrene-butadiene rubber by addition of nanodispersed clay. *Macromol. Mater. Eng.*, **2006**, 291(8), 944-949.
- [57] Meinecke, E. Effect of carbon-black loading and crosslink density on the heat build-up in elastomers. *Rubber Chem. Technol.*, **1991**, 64(2), 269-284.
- [58] Studebaker, M. L. Effect of curing systems on selected physical properties of natural rubber vulcanizates. *Rubber Chem. Technol.*, **1966**, 39(5), 1359-1381.
- [59] Rattanasom, N.; Prasertsri, S.; Ruangritnumchai, T. Comparison of the mechanical properties at similar hardness level of natural rubber filled with various reinforcing-fillers. *Polym. Test.*, **2009**, 28(1), 8-12.
- [60] Beringer, C. W.; Kwon, Y. D.; Prevorsek, D. C. Sensitivity of temperature rise in a rolling tire to the viscoelastic properties of the tire components. *Tire Sci. Technol.*, **1987**, 15(2), 123-133.
- [61] Gibert, J. M.; Ananthasayanam, B.; Joseph, P. F.; Rhyne, T. B.; Cron, S. M. Deformation index-based modeling of transient, thermo-mechanical rolling resistance for a nonpneumatic tire. *Tire Sci. Technol.*, **2013**, 41(2), 82-108.
- [62] 危银涛, 刘宇艳, 杜星文, 吴宝国. 子午线轮胎滚动阻力与温度场非线性有限元分析. *轮胎工业*, **1998**, 18(6), 330-335.
- [63] Han, C. J.; Zhang, J.; Liang, Z. Thermal failure of rubber bushing of a positive displacement motor: a study based on thermo-mechanical coupling. *Appl. Therm. Eng.*, **2014**, 67(1-2), 489-493.
- [64] Li, W. B.; Zhang, X. J.; Shang, Y. Y.; Chen, Q.; Chen, C. H.; Xin, Z. X. Investigation of dynamic heat generation and transfer behavior and energy dissipation for nonlinear synchronous belt transmission. *Appl. Therm. Eng.*, **2018**, 144, 457-468.
- [65] Li, W. B.; Xin, Z. X. Flexural fatigue life prediction of a tooth V-belt made of fiber reinforced rubber. *Int. J. Fatigue*, **2018**, 111, 269-277.
- [66] Li, H. Y.; Yang, L.; Weng, G. S.; Xing, W.; Wu, J. R.; Huang, G. S. Toughening rubbers with a hybrid filler network of graphene and carbon nanotubes. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3(44), 22385-22392.
- [67] Wan, H. X.; Gao, K.; Li, S.; Zhang, L. Q.; Wu, X. H.; Wang, X. D.; Liu, J. Chemical bond scission and physical slippage in the Mullins effect and fatigue behavior of elastomers. *Macromolecules*, **2019**, 52(11), 4209-4221.
- [68] Guo, Q.; Zāiri, F.; Baraket, H.; Chaabane, M.; Guo, X. Pre-stretch dependency of the cyclic dissipation in carbon-filled SBR. *Eur. Polym. J.*, **2017**, 96, 145-158.
- [69] Machado, G.; Chagnon, G.; Favier, D. Analysis of the isotropic models of the Mullins effect based on filled silicone rubber experimental results. *Mech. Mater.*, **2010**, 42(9), 841-851.
- [70] Beatty, M. F. An average-stretch full-network model for rubber elasticity. *J. Elast.*, **2003**, 70(1-3), 65-86.
- [71] Boyce, M. C.; Arruda, E. M. Constitutive models of rubber elasticity: a review. *Rubber Chem. Technol.*, **2000**, 73(3), 504-523.
- [72] Ogden, R. W.; Roxburgh, D. G. A pseudo-elastic model for the Mullins effect in filled rubber. *Proc. R. Soc. Lond. A*, **1999**, 455(1988), 2861-2877.
- [73] 宋新星, 丁兴伟, 孙翀, 于广水, 张萍. 白炭黑填充 NR 拉伸疲劳过程中介观结构及动态粘弹性的演变. *特种橡胶制品*, **2016**, 37(1), 1-6.
- [74] 宋大龙, 崔琤, 魏雪峰, 张鹏程, 崔雪静, 冯莺. 炭黑/白炭黑复合填料网络在天然橡胶屈挠疲劳过程中的作用分析. *弹性体*, **2019**, 29(2), 38-44.
- [75] Liu, X.; Zhao, S. H.; Yang, Y.; Zhang, X. Y.; Wu, Y. P. Dynamic properties of star-shaped, solution-polymerized styrene-butadiene rubber and its cocoagulated rubber-filled with silica/carbon black. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2014**, 131(11), 43408.
- [76] Kraus, G. Mechanical losses in carbon-black-filled rubbers. *Appl. Polym. Symp.*, **1984**, 75-92.
- [77] Zhou, X.; Wang, L. B.; Cao, X. J.; Yin, Q. Y.; Weng, G. S. Crack resistance improvement of rubber blend by a filler network of graphene. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2019**, 136(17), 47278.

- [78] Ayoub, G. ; Naït-Abdelaziz, M. ; Zaïri, F. Multiaxial fatigue life predictors for rubbers: application of recent developments to a carbon-filled SBR. *Int. J. Fatigue*, **2014**, 66, 168-176.
- [79] 黄锴, 杨海波, 田明, 张立群. 硅橡胶复合材料的多轴疲劳寿命计算及优化设计. *合成橡胶工业*, **2022**, 45(2), 85-90.
- [80] Mars, W. V. Computed dependence of Rubber's fatigue behavior on strain crystallization. *Rubber Chem. Technol.*, **2009**, 82(1), 51-61.
- [81] Malas, A. ; Das, C. K. ; Das, A. ; Heinrich, G. Development of expanded graphite filled natural rubber vulcanizates in presence and absence of carbon black: Mechanical, thermal and morphological properties. *Mater. Des.*, **2012**, 39, 410-417.
- [82] Rooj, S. ; Das, A. ; Morozov, I. A. ; Stöckelhuber, K. W. ; Stoeck, R. ; Heinrich, G. Influence of "expanded clay" on the microstructure and fatigue crack growth behavior of carbon black filled NR composites. *Compos. Sci. Technol.*, **2013**, 76, 61-68.
- [83] Dong, B. ; Liu, C. ; Lu, Y. L. ; Wu, Y. P. Synergistic effects of carbon nanotubes and carbon black on the fracture and fatigue resistance of natural rubber composites. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2015**, 132(25), 42075.
- [84] 付坤, 翁更生, 闫智敬, 陈忠仁, 尹启彦, 朱敏琪. 气相法白炭黑填充天然橡胶的裂纹扩展机理. *高分子材料科学与工程*, **2016**, 32(4), 90-95.
- [85] 黄舟, 于晓波, 谢鹏, 李智敏, 吴友平. 碳纳米管对炭黑/丁苯橡胶复合材料耐疲劳性能的影响. *橡胶工业*, **2014**, 61, 650-655.
- [86] Ding, Y. ; Cao, X. ; Weng, G. ; Yin, Q. ; Wang, L. ; Chen, Z. Crack growth behavior of natural rubber influenced by functionalized carbon nanotubes. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2017**, 134(9), 90-95.
- [87] Gold, B. J. ; Hoevelmann, C. H. ; Weiss, C. ; Radulescu, A. ; Allgaier, J. ; Pyckhout-Hintzen, W. ; Wischniewski, A. ; Richter, D. Sacrificial bonds enhance toughness of dual polybutadiene networks. *Polymer*, **2016**, 87, 123-128.
- [88] Nabavi, S. S. ; Fratzl, P. ; Hartmann, M. A. Energy dissipation and recovery in a simple model with reversible cross-links. *Phys. Rev. E*, **2015**, 91, 032603.
- [89] Zhao, D. ; Chen, G. ; Yao, H. ; Song, Y. Reinforcement of polysiloxane/silica elastomer composite by introduction of sacrificial bonds. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2018**, 135, 46129.
- [90] Murat, J. ; Nakajima, T. ; Matsuda, T. ; Tsunoda, K. ; Nonoyama, T. ; Kurokawa, T. ; Gong, J. P. Tough double network elastomers reinforced by the amorphous cellulose network. *Polymer*, **2019**, 178, 121686.
- [91] Lin, T. ; Li, S. ; Ke, J. ; Zheng, Y. ; Yu, Y. Unique shape memory elastomer associated with reversible sacrificial hydrogen bonds: tough and flexible when below its T_g . *Adv. Eng. Mater.*, **2018**, 20, 1800051.
- [92] Fu, X. ; Huang, C. ; Zhu, Y. ; Huang, G. ; Wu, J. Characterizing the naturally occurring sacrificial bond within natural rubber. *Polymer*, **2019**, 161, 41-48.
- [93] Sattar, M. A. ; Gangadharan, S. ; Patnaik, A. Design of dual hybrid network natural rubber-SiO₂ elastomers with tailored mechanical and self-healing properties. *ACS Omega*, **2019**, 4, 10939-10949.
- [94] Liu, J. ; Wang, S. ; Tang, Z. H. ; Huang, J. ; Guo, B. C. ; Huang, G. S. Bioinspired engineering of two different types of sacrificial bonds into chemically cross-linked *cis*-1,4-polyisoprene toward a high-performance elastomer. *Macromolecules*, **2016**, 49, 8593-8604.
- [95] 彭燕, 侯雨佳, 申巧巧, 王辉, 李刚, 黄光速, 吴锦荣. 基于氢键和 Diels-Alder 键双重网络自修复弹性体的合成与性能. *高分子学报*, **2020**, 51(2), 158-165.
- [96] Xiang, H. ; Yin, J. ; Lin, G. ; Liu, X. X. ; Rong, M. Z. ; Zhang, M. Q. Photo-crosslinkable, self-healable and reprocessable rubbers. *Chem. Eng. J.*, **2019**, 358, 878-890.
- [97] Cheng, B. ; Lu, X. ; Zhou, J. H. ; Qin, R. ; Yang, Y. L. Dual cross-linked self-healing and recyclable epoxidized natural rubber based on multiple reversible effects. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2019**, 7(4), 4443-4455.
- [98] Xiang, H. P. ; Qian, H. J. ; Lu, Z. Y. ; Rong, M. Z. ; Zhang, M. Q. Crack healing and reclaiming of vulcanized rubber by triggering the rearrangement of inherent sulfur crosslinked networks. *Green Chem.*, **2015**, 17(8), 4315-4325.
- [99] 苏俊杰. 天然橡胶耐屈挠疲劳破坏微观演变历程探究及优化调控. 青岛: 青岛科技大学, **2018**.
- [100] Crabtree, J. ; Biggs, B. S. Cracking of stressed rubber by free radicals. *J. Polym. Sci.*, **1953**,

11(3), 280-281.

[101] Kim, I. S. ; Lee, B. W. ; Sohn, K. S. ; Yoon, J. ; Lee, J. H. Characterization of the UV oxidation of raw natural rubber thin film using image and FT-IR analysis. *Elastomers Compos.* , **2016**, 51(1), 1-9.

[102] Xiang, F. M. ; Ward, S. M. ; Givens, T. M. ; Grunlan, J. C. Super stretchy polymer multilayer thin film with high gas barrier. *ACS Macro Lett.* , **2014**, 3(10), 1055-1058.

[103] Samaca Martinez, J. R. ; Balandraud, X. ; Tousseint, E. ; Le Cam, J. B. ; Berghezan, D. Thermomechanical analysis of the crack tip zone in stretched crystallizable natural rubber by using infrared thermography and digital image correlation. *Polymer* , **2014**, 55(24), 6345-6353.

[104] 张松峰, 孙琦岳, 朱熠, 黄忆南, 麻文涛. 氯丁橡胶配方与工艺对屈挠疲劳性能的影响. *汽车工艺与材料*, **2022**, (4), 25-28.

[105] 崔雪静, 苏俊杰, 姜瑞玉, 邵亚诗, 张文洁, 赵季若, 冯莺. 交联键与天然橡胶疲劳微观断面的相关性研究. *现代化工*, **2018**, 38(5), 139-143.

[106] 苏俊杰, 魏雪峰, 冯莺. 屈挠温度和屈挠频率对天然橡胶耐屈挠疲劳性能的影响. *橡胶科技*, **2019**, 17(3), 136-139.

[107] 张朋朋. 防老剂在橡胶中的应用性能评价研究. 北京:北京化工大学, **2014**.

[108] Ovalle Rodas, C. ; Zairi, F. ; Nait-Abdelaziz, M. A finite strain thermo-viscoelastic constitutive model to describe the self-heating in elastomeric materials during low-cycle fatigue. *J. Mech. Phys. Solids*, **2014**, 64, 396-410.