## 应用理论

## 微观粒子对橡胶材料疲劳裂纹的影响机理研究

王 静<sup>1</sup>,侯丹丹<sup>2</sup>,张春生<sup>2</sup>,童晓茜<sup>2</sup>,危银涛<sup>1</sup>,康振冉<sup>3</sup>,王 吴<sup>3</sup>

[1. 清华大学 车辆与运载学院,北京 100084;2. 中策橡胶集团有限公司,浙江 杭州 310018;3. 易瑞博科技(北京)有限公司,北京 100083]

摘要:研究普通氧化锌和纳米氧化锌对天然橡胶硫化胶耐疲劳性能的影响。结果表明:普通氧化锌的粒径较大,不 易发生团聚,但其本身颗粒大会导致硫化胶缺陷,而纳米氧化锌粒径较小,比表面积大,活性更好,但用量较大时易在硫 化胶中团聚而形成微观空穴,二者均导致硫化胶在交变应力作用下产生裂纹;纳米氧化锌减量20%替代普通氧化锌,其既 可在硫化胶中分散均匀,又不易形成微观空穴,且活化效果好,硫化胶的物理性能良好,耐疲劳性能优。

关键词:疲劳裂纹;微观粒子;氧化锌;天然橡胶;耐疲劳性能;微观缺陷

 中图分类号:TQ330.38<sup>+</sup>5;TQ330.7<sup>+</sup>3/<sup>+</sup>5
 文章编号:1000-890X(2021)12-0890-05

 文献标志码:A
 DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2021.12.0890



在工业生产和日常生活中,许多橡胶制品是 在交变周期应力作用下使用的,橡胶材料的耐疲 劳性能对橡胶制品的寿命具有重要影响[1-10]。橡 胶材料在轮胎、密封、减振等领域广泛应用[11-12]。 如何进一步提高橡胶材料的耐疲劳性能,延长橡 胶制品的使用寿命一直是人们关注的问题。填充 体系、防护体系、硫化体系及加工工艺等对橡胶材 料的耐疲劳性能都具有一定的影响。B. HUNEAU 等<sup>[13]</sup>研究了炭黑填充天然橡胶(NR)体系,发现硫 化胶的开裂都是从炭黑粒子或氧化锌粒子等处开 始的,但是炭黑和氧化锌引发裂纹的机理是不同 的,炭黑聚集体与橡胶基体粘合性较好,作用力较 强,裂纹扩展分为界面脱开、侧面裂开、表面和体 积开裂3步;氧化锌夹杂物的内聚力及其与橡胶基 体的界面结合力较小,因此硫化胶的疲劳损伤是 由夹杂物的脱粘或断裂引起的,在大多数情况下, 硫化胶没有裂纹扩展,而是直接断裂。氧化锌是 橡胶材料常用的硫化活化剂,具有较大的电子亲 和能,可吸附促进剂且在硫化过程中通过参与硫 化,提高促进剂的活性;另外,氧化锌及其硬脂酸 锌盐能与硫黄反应形成多硫键,提高硫化胶的耐 热性能,降低力学松弛行为<sup>[14-16]</sup>。

在动态加载或形变作用下,橡胶材料的裂 纹会逐渐增长而使其力学性能下降[17-19]。20世 纪20年代初, A. A. GRIFFITH<sup>[20]</sup>研究表明, 材 料都存在多个缺陷,而且破坏先从缺陷最大处 开始。G.J.LAKE等<sup>[21]</sup>认为撕裂能(此概念由 R.S. RIVLIN等<sup>[22]</sup>提出)可作为橡胶材料疲劳裂 纹扩展速率的唯一判据。G.J. LAKE等<sup>[23]</sup>还研究 了橡胶材料的裂纹扩展速率与撕裂能之间的关 系,发现橡胶的疲劳裂纹扩展行为曲线分为4个 区域,并建立了经验公式。H. TAO<sup>[24]</sup>研究发现随 着橡胶材料的裂纹位移的增大,其撕裂能增大; 临界撕裂能越大的橡胶材料的耐疲劳性能越好。 W. V. MARS等<sup>[25]</sup>总结出了单轴负荷条件下橡胶 材料的裂纹扩展速率与应变能密度的函数关系。 P.B. LINDLEY<sup>[26]</sup>采用有限元方法计算了橡胶材 料的撕裂能并得出剪切粘合橡胶块的撕裂能与裂

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52003142,11672148)

作者简介:王静(1989—),女,山东济宁人,清华大学博士后,主要从事高分子材料的合成、加工及性能研究。

E-mail:wangjing9917@126.com

引用本文:王静,侯丹丹,张春生,等. 微观粒子对橡胶材料疲劳裂纹的影响机理研究[J]. 橡胶工业, 2021, 68 (12): 890-894.

Citation: WANG Jing, HOU Dandan, ZHANG Chunsheng, et al. Mechanism of influence of microparticles on fatigue crack of rubber materials[J]. China Rubber Industry, 2021, 68 (12): 890-894.

纹尺寸的关系。Y. T. WEI等<sup>[27]</sup>提出了改进的虚裂 纹闭合技术。

橡胶材料的耐疲劳性能研究多数为疲劳寿命 预测,而橡胶材料的疲劳断面形貌分析甚少,目前 还无法从微观角度探索各疲劳阶段的形成机理, 不能将橡胶材料的断面形貌、成分、疲劳性能等联 系起来。

本研究以NR硫化胶为研究对象,采用扫描电 子显微镜(SEM)观察拉伸疲劳断面微观形貌,并 结合X射线能谱(EDS)分析断面成分,研究疲劳断 裂特征;通过拉伸疲劳裂纹扩展试验,分析疲劳裂 纹扩展机理。

#### 1 实验

#### 1.1 主要原材料

NR,SMR20,马来西亚产品;炭黑N234,江西 黑猫炭黑股份有限公司产品;防老剂6PPD,圣奥化 学科技有限公司产品;普通氧化锌和纳米氧化锌, 山东兴亚新材料股份有限公司产品;促进剂CBS, 山东尚舜化工有限公司产品。

#### 1.2 试验配方

基本配方:NR 100,炭黑N234 50,白炭黑 8,硬脂酸 2,硫黄 1.2,促进剂CBS 1.3,其 他 9。1<sup>#</sup>配方加入3.5份普通氧化锌,2<sup>#</sup>,3<sup>#</sup>,4<sup>#</sup>配 方分别加入3.5,2.8,1.75份纳米氧化锌。

#### 1.3 主要设备和仪器

BB-1600IM型密炼机,日本株式会社神户制 钢所产品;BL-6175-AL型开炼机,宝轮精密检测仪 器有限公司产品;XLB-D型平板硫化机,浙江湖州 东方机械有限公司产品;PREMIER MV型无转子 硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;5965型电 子万能材料试验机,美国Instron公司产品;SUPRA 55/55VP型SEM,日本日立公司产品;FlatQUAD型 EDS仪,德国布鲁克公司产品;SS-8610型橡胶疲 劳实验机,天津凯尔测控有限公司产品。

#### 1.4 试样制备

试验胶料分两段混炼。一段混炼在密炼机中 进行,转子转速为90 r•min<sup>-1</sup>,混炼工艺为:投入 NR和小料→压压砣(25 s)→加炭黑→压压砣→提 压砣(120 ℃)→压压砣→提压砣(135 ℃)→压压 砣(150 ℃)→排胶。 二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:一段 混炼胶包辊后左右割刀1次→加入硫黄和促进剂→ 吃粉完毕后左右割刀3次→减小辊距→打三角包5 次→调大辊距→胶料包辊→表面光滑无气泡后下 片并标记。

胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为150 ℃×30 min。

#### 1.5 性能测试

(1)试样在静态拉伸试验后,采用万能疲劳 试验机对其进行拉伸疲劳试验,拉伸疲劳断面用 SEM进行观察和用EDS仪进行分析。

(2)裂纹扩展试验是对图1所示的带有预制裂口的试样进行动态循环加载试验,通过控制试样内裂尖部的裂纹扩展驱动力并跟踪裂纹扩展轨迹,获取试样的裂纹扩展速率与裂纹扩展驱动力之间的关系曲线。基本测试条件如下:试样尺寸

150 mm×15 mm×2 mm,预制缺口长度 25 mm,循环加载频率 10 Hz,试验温度 23 ℃。取 3组试样进行3次重复性裂纹扩展试验,试验过程 逐步提高循环控制最大撕裂能,并实时监测裂纹 扩展形态。



图1 带预制裂口试样的裂纹扩展试验示意

Fig. 1 Schematic diagram of crack growth test of specimen with prefabricated crack

(3) 其他各项性能均按照相应的国家标准进 行测试。

#### 2 结果与讨论

#### 2.1 硫化特性

混炼胶的硫化特性见表1。与普通氧化锌相 比,纳米氧化锌由于比表面积大,活性更好。

从表1可以看出,纳米氧化锌用量较大时易发 生团聚,造成活化能力变差。

#### 2.2 物理性能

硫化胶的物理性能见表2。

从表2可以看出,纳米氧化锌用量为普通氧化 锌用量的80%(2.8份)时,硫化胶的定伸应力、拉伸 强度和撕裂强度最高。

表1 准炼股的硫化特性								
Tab. 1 Vulcanizing characteristics of compounds								
而日	配方编号							
坝目	1#	2#	3#	4#				
门尼焦烧时间t <sub>5</sub> (127 ℃)/min	18.02	20.52	16.35	24.89				
硫化仪数据(151℃)								
$F_{\rm L}/({\rm dN} \cdot {\rm m})$	2.02	2.06	2.18	2.21				
$F_{\rm max}/\left({\rm dN} \cdot {\rm m} ight)$	17.31	17.83	18.69	17.50				
$F_{\rm max} - F_{\rm L}/({\rm dN} \cdot {\rm m})$	15.29	15.77	16.51	15.29				
$t_{s1}/\min$	4.36	4.51	3.93	4.25				
$t_{s2}/\min$	5.71	5.68	5.20	5.53				
$t_{10}/\min$	4.62	4.63	4.32	4.81				
<i>t</i> <sub>90</sub> /min	12.43	12.56	11.96	12.32				

-----

	表2	硫化胶的物理性能
Tab. 2	Physi	ical properties of vulcanizates

而日	配方编号				
坝 日	1#	2#	3#	4#	
郘尔A型硬度/度	67	66	66	68	
100%定伸应力/MPa	2.58	2.17	3.29	2.85	
300%定伸应力/MPa	12.99	12.02	14.30	13.14	
拉伸强度/MPa	24.71	24.54	26.28	25.23	
拉断伸长率/%	546	542	548	540	
拉断永久变形/%	20	20	22	20	
斯裂强度/ (kN・m <sup>-1</sup> )	116	110	118	110	

2.3 拉伸疲劳断面分析

图2和3所示分别为硫化胶的拉伸疲劳断面



图2 硫化胶的拉伸疲劳断面SEM图像 Fig. 2 SEM images of tensile fatigue sections of vulcanizates



图3 硫化胶的拉伸疲劳断面EDS谱 Fig.3 EDS spectrum of tensile fatigue section of vulcanizate SEM图像和EDS谱。图2中的白点大部分为炭黑

聚集体或氧化锌颗粒,硫化胶的微裂纹或缺陷基 本上是由此类粒子引发的。

由图2可以看出:普通氧化锌粒径较大,但分 布较均匀;纳米氧化锌粒径较小,当其用量较小时 分布均匀,用量较大时易发生团聚。

#### 2.4 疲劳裂纹扩展

不同配方硫化胶100%应变下疲劳裂纹增长与 疲劳寿命的关系曲线如图4所示,图中C为裂纹长 度,N为转数。

由图4可以看出,在100%应变下,3<sup>#</sup>配方硫化 胶的耐疲劳性能最好,2<sup>#</sup>配方硫化胶最差,这与 SEM图像中3<sup>#</sup>配方硫化胶的氧化锌粒径小和分布



图4 100%应变下不同配方硫化胶的疲劳裂纹扩展曲线 Fig. 4 Fatigue crack growth curves of vulcanizates with different formulations under 100% strain

均匀、2<sup>#</sup>配方硫化胶的氧化锌粒径大和分布均匀性 差的结果一致,即氧化锌大颗粒较多时,硫化胶的 微裂纹及缺陷就越多,在受到外力作用时硫化胶 越容易断裂。

不同配方硫化胶的疲劳裂纹增长速率与撕裂 能之间的关系曲线如图5所示,图中G为撕裂能。





# Fig. 5 Relation curves between fatigue crack growth rates and tear energies of vulcanizates with different formulations

由图5可见,在裂纹增长速率迅速增大的第Ⅳ 区域,2<sup>#</sup>配方硫化胶的裂纹增长最快,说明撕裂能 增大到一定程度后,氧化锌颗粒产生的应力集中作 用明显,使得硫化胶的耐疲劳破坏能力大大减弱。

#### 3 结论

与普通氧化锌相比,纳米氧化锌的粒径较小, 比表面积较大,活性较高,但用量过大时容易在胶 料中发生团聚,以其替代普通氧化锌时,用量宜稍 减小(较普通氧化锌减小20%),这样既可达到有效 的活化作用,又可保持硫化胶较好的物理性能及 耐疲劳性能。

由硫化胶的拉伸疲劳断面SEM图像和EDS谱 可估算其耐疲劳性能,建议在以后的研究中,在大 量积累数据的基础上建立氧化锌的粒径与硫化胶 的耐疲劳性能相关性数据库,以借鉴和参考。

#### 参考文献:

- 刘宇艳,万志敏,田振辉,等. 单向聚酯帘线增强橡胶材料疲劳特性 研究[J]. 复合材料学报,1998,15(4):97-101.
   LIU Y Y, WAN Z M, TIAN Z H, et al. Study on fatigue behavior of unidirectional polyester cord/rubber composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 1998,15(4):97-101.
- [2] CAM J B L, HUNEAU B, VERRON E, et al. Mechanism of fatigue crack growth in carbon black filled natural rubber[J]. Macromolecules, 2004, 37:5011–5017.
- [3] 李东方,赵应龙,肖全山. 一种舰用橡胶减振器疲劳寿命预测方法 研究[J]. 机电工程,2020,37(7):811-815.
  LI D F, ZHAO Y L, XIAO Q S. Fatigue life prediction method for shipborne rubber shock absorber[J]. Mechanical & Electrical Engineering Magazine,2020,37(7):811-815.
- [4] LEE B L, KU B H, LIU D S, et al. Fatigue of cord-rubber composites (II): Strain-based fatigue failure criteria[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1998, 71 (2):866-888.
- [5] 田振辉,谭惠丰,谢礼立.橡胶复合材料疲劳破坏特性[J].复合材 料学报,2005,22(1):32-35.

TIAN Z H, TAN H F, XIE L L. Fatigue damage properties of rubber composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22 (1) : 32–35.

- [6] LAKE G J. Mechanical fatigue of rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1972, 45 (1):307–328.
- [7] TIAN Z H, SONG H W, WAN Z M, et al. Fatigue properties of steel cord-rubber composite[J]. Journal of Elastomers & Plastics, 2001, 33 (4):283–296.
- [8] MOON S I, CHO I J, WOO C S, et al. Study on determination of durability analysis process and fatigue damage parameter for rubber component[J]. Journal of Mechanical Science and Technology, 2011, 25 (5) :1159–1165.
- [9] 王孜丰,苏芮,李志诚,等. 基于断裂力学的钢丝缠绕胶管疲劳寿命 分析[J]. 橡胶工业,2020,67(4):243-250.
  WANG Z F, SU R, LI Z C, et al. Fatigue life analysis of steel wire winding rubber hose based on fracture mechanics[J]. China Rubber Industry,2020,67(4):243-250.
- [10] 王昊,危银涛,王静. 橡胶材料疲劳寿命影响因素及研究方法综述[J]. 橡胶工业,2020,67(10):723-735.
  WANG H, WEI Y T, WANG J. Influencing factors and research methods of rubber material fatigue life[J]. China Rubber Industry, 2020,67(10):723-735.
- [11] 上官文斌,段小成,刘泰凯,等.不同损伤参量对橡胶隔振器疲劳寿 命预测结果影响的研究[J]. 机械工程学报,2016,52(2):116-126.

SHANGGUAN W B, DUAN X C, LIU T K, et al. Study on the effect of different damage parameters on the predicting fatigue life of rubber isolators[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2016, 52 (2):116–126.

- [12] 丁智平,杨荣华,黄友剑,等. 基于连续损伤模型橡胶弹性减振元件疲劳寿命分析[J]. 机械工程学报,2014,50(10):80-86.
  DING Z P, YANG R H, HUANG Y J, et al. Fatigue life analysis of rubber vibration damper based on continuum damage model[J]. Journal of Mechanical Engineering,2014,50(10):80-86.
- [13] HUNEAU B, MASQUELIER I, MARCO Y, et al. Fatigue crack initiation in a carbon black-filled natural rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2016, 89 (1) :126–141.
- [14] HUANG Y S, YEOH O H. Crack initiation and propagation in model cord-rubber composites[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1989, 62 (4): 709-714.
- [15] 朱丽平,孙霞容,栗付平,等. 氧化锌对天然橡胶疲劳特性的影响[J]. 特种橡胶制品,2015,36(1):15-18.
  ZHU L P, SUN X R, LI F P, et al. Effect of zinc oxides on fatigue properties of NR[J]. Special Purpose Rubber Products,2015,36(1):15-18.
- [16] 徐文总,马德柱,梁俐. 纳米ZnO对天然橡胶交联反应和热稳定性的影响[J]. 应用化学,2002,19(12):1186–1188.
  XU W Z, MA D Z, LIANG L. Effect of nano-zinc oxide on crosslinking and thermal stability of natural rubber[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry,2002,19(12):1186–1188.
- [17] FORSTER M J, PERTTYMAN L B. A new improved tire cord fatigue tester[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1969, 42 (4) : 1000–1008.

- [18] LI Z, WANG Y L, LI X, et al. Experimental investigation and constitutive modeling of uncured carbon black filled rubber at different strain rates[J]. Polymer Testing, 2019, 75:117–126.
- [19] LEE B L, KU B H, LIU D S, et al. Fatigue of cord-rubber composites (II): Strain-based fatigue failure criteria[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1998, 71 (2): 866–888.
- [20] GRIFFITH A A.The phenomena of rupture and flow in solids[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society A, 1920, 221:163–198.
- [21] LAKE G J, LINDLEY P B, THOMAS A G. Cut growth and fatigue of rubbers. Part I: The relationship between cut growth and fatigue[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1965, 38 (1) :292–300.
- [22] RIVLIN R S, THOMAS A G. Rupture of rubber I: Characteristic energy for tearing[J]. Polymer Science, 1953, 10 (3) :291–318.
- [23] LAKE G J, LINDLEY P B. The mechanical fatigue limit for rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1965, 9 (4) : 1233– 1251.
- [24] TAO H. Tearing energy and crack growth rate of a kind of natural rubber[J]. Journal of Northwestern Polytechnical University, 1998, 16(1):138–141.
- [25] MARS W V, FATEMI A. Fatigue crack nucleation and growth in filled natural rubber[J]. Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures, 2003, 26 (9) :779–789.
- [26] LINDLEY P B. Energy for crack growth in model rubber component[J]. Journal of Strain Analysis, 1972, 7 (2):132–140.
- [27] WEI Y T, YANG T Q, WAN Z M, et al. A new VCCT and its application in composite delamination analysis[J]. Chinese Journal of Computational Mechanics, 2000, 17 (3): 308–312.

收稿日期:2021-06-24

### Mechanism of Influence of Microparticles on Fatigue Crack of Rubber Materials

WANG Jing<sup>1</sup>, HOU Dandan<sup>2</sup>, ZHANG Chunsheng<sup>2</sup>, TONG Xiaoqian<sup>2</sup>, WEI Yintao<sup>1</sup>, KANG Zhenran<sup>3</sup>, WANG Hao<sup>3</sup>

[1. Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Zhongce Rubber Group Co., Ltd, Hangzhou 310018, China; 3. E-Rubber Technology (Beijing) Co., Ltd, Beijing 100083, China]

**Abstract**: The influence of ordinary zinc oxide and nano-zinc oxide on the fatigue resistance of natural rubber (NR) was studied. The results showed that, ordinary zinc oxide had a larger particle size and usually did not agglomerate, but the large particles would cause defects in the vulcanizates. Nano-zinc oxide had a smaller particle size, larger specific surface area and better activity, but it was easy to agglomerate and form microscopic cavities in the vulcanizate if its dosage was large. Both ordinary zinc oxide and nano-zinc oxide could cause cracks in the vulcanized rubber under the action of alternating stress. It was found that when nano-zinc oxide was used to replace the ordinary zinc oxide in the compounds with a reduced amount by 20%, it was uniformly dispersed in the vulcanizates, did not form any microscopic cavity and provided a good activation effect. As a result, the physical properties of the vulcanizates were good and the fatigue resistance was excellent.

Key words: fatigue crack; microparticle; zinc oxide; NR; fatigue resistance; micro defects