

橡胶的疲劳老化与防护

孟宪德

(青岛化工学院高分子材料工程系 266042)

摘要: 橡胶的疲劳老化是指在交变应力或应变作用下使橡胶的物理机械性能逐渐变坏,以致最后丧失使用价值的现象。橡胶的疲劳老化除取决于应力外,还受其结构及所处的环境因素如温度、氧、臭氧及其它环境介质等的影响。

1 疲劳老化的机理

橡胶的疲劳老化的研究与热氧老化相比要少得多,有很多问题尚有待于进一步的研究。关于橡胶疲劳老化的机理,目前基本上可以分为两种理论,即机械破坏理论与力化学理论。

1.1 机械破坏理论

这一理论认为,橡胶的疲劳老化不是一个化学反应过程,而纯粹是由所施加到橡胶上的机械应力使其结构及性能产生变化,以致最后丧失使用价值的过程;如果说在这个过程中有化学反应产生的话,那也只能认为是影响疲劳过程的一个因素。

藤本⁽¹⁾将含有填充剂的硫化胶的疲劳过程分为如下三个阶段:

第一阶段:承受负荷后应力或变形急剧下降的阶段(应力松弛现象)。这仅在含有填料的硫化胶中产生这一现象,不含填料的硫化胶不产生这一现象。根据橡胶大分子在填料粒子表面产生滑动的补强机

理,应力松弛现象是很容易理解的。

第二阶段:硫化胶高次结构的变化。藤本采用他所提出的图1所示的含有填料的硫化胶的不均质结构模型进行了如下解释。图中A相为未交联部分的橡胶分子,可以自由运动,并能在外力的作用下产生变形及取向。B相为集团交联相,其大小为100Å左右,橡胶分子是不能运动的。在填料周围形成的橡胶相C相是橡胶分子在填料表面通过吸附(物理的及化学的)凝聚而成的,橡胶分子之间的堆积较为稠密并有S交联,因而橡胶分子是不能运动的。受力刺激时分子链将以更加有序的结构排列,分子之间的相互作用增加。C相内的S交联键可以束缚该相内的橡胶分子,采取有序的结构排列,S交联键中的S原子数越少,束缚作用越大,C相的结构变化越小。

由上述可见,含填充剂的硫化胶的结构在疲劳过程中被明确地分离成运动性相和非运动性相二相。

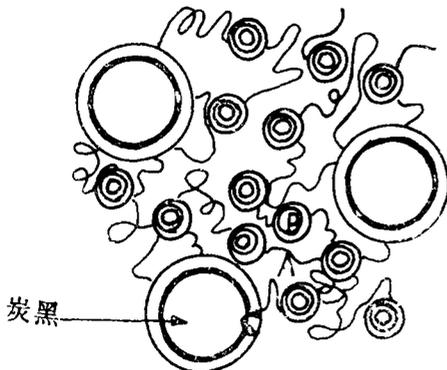


图1 含填料硫化胶的不均质结构模型⁽³⁾

含填料的硫化胶在疲劳过程中除上述的分子结构发生变化外, 填充剂之类的物质在橡胶中还发生移动或取向。通过电子显微镜观察发现, 含炭黑的硫化胶在经过反复伸长后, 炭黑的分散状态向不均匀化方向转变, 并形成较大的聚集结构⁽²⁾。这样形成的较大的炭黑聚集体, 反而成为宏观的应力集中点, 并可能与裂纹的形成与增长相联系。因此从总体上来看, 通过反复变形, 使结构向着使体系的能量更稳定的方向变化, 结果使物理性质, 特别是强度特性下降, 即引起疲劳现象。

第三个阶段, 在表面或内部产生破裂核至整体破坏的阶段。从整个制品的寿命来看, 这一阶段是制品的实用性能将要完全丧失的阶段, 因而只占整个寿命的10~20%左右⁽²⁾。

有些研究者⁽³⁻⁵⁾用撕裂能的概念对裂纹的生长过程进行了解析, 考察了疲劳破坏行为。当变形从零开始, 使试样在一定载荷下产生重复变形时, 每一变形循环使裂纹的增长速度可用式1表示⁽⁸⁾:

$$\frac{dc}{dn} = f(T) \dots\dots\dots (1)$$

式中C为裂纹长度, n为变形循环数, T为撕裂能。可见, 在疲劳过程中, 裂纹的增长速率是撕裂能的函数。当撕裂能达到某一值 T_c 时, 试样发生断裂。

在反复拉伸实验中, 当撕裂能在某一值 T_0 以下时, 不产生裂纹。该值是固定不变的, 几乎不受橡胶种类的影响。而与橡胶分子主链中C—C键的断裂能有关。实际上, 在这一假定下由 T_0 计算出的NR的C—C键的离解能与实测值相近。因此, 如果施加到试样的力学能量不超过 T_0 , 则永远不会有裂纹的产生及增长。但是, 外部的环境条件将影响 T_0 值的大小及裂纹增长速率。

在外部条件及撕裂能一定的条件下, 裂纹增长速率受硫化胶的滞后性影响。在同一应力或变形的反复变形过程中, 损耗系数大(滞后性大)的体系, 试样的内储弹性小, 因而驱使裂纹增长的能力降低。从另一个角度来看, 滞后性即耗散能量具有缓解裂纹顶端的应力集中程度的作用。

1.2 力化学理论

这一理论认为, 橡胶的疲劳老化过程是在力的作用下的一个化学反应过程, 主要是在力作用下的活化氧化过程。但具体反应过程, 不同的研究者尚存在一定的分歧。Gent⁽⁷⁾通过对NR的疲劳老化的研究后认为, 在疲劳过程中橡胶分子链被机械力打断, 由此所产生的自由基与氧反应, 引发了氧化老化。因此, 由分子链切断而形成的裂纹的顶端附近随着老化的进行使强度降低, 从而在不断的重复变形作用下使分子链断裂更容易发生, 结果使裂纹不断增大。

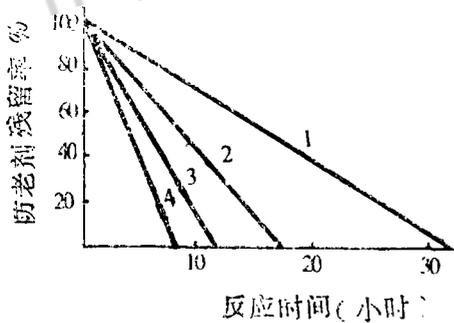
表1为含不同配合剂的NR硫化胶在不同环境中的疲劳寿命。由表可见, 在无

表1 NR硫化胶在空气及真空中的疲劳寿命 (千周)

配合剂	加入量	空气中	真空中
无	无	9.4	100
防老剂D	2	33.6	120
防老剂IPPD	1	41.26	100
β-萘硫酚	2-6	32.4	72.5
三硝基苯	2	16.5	101

氧的真空中的疲劳寿命大于在空气中的, 防老剂及自由基捕捉剂(β-萘硫酚及三硝基苯)的加入均使在空气中的疲劳寿命延长。这无疑在一定程度上是对上一假说的支持。尤其是近年来Scott等人⁽⁸⁻¹³⁾对橡胶疲劳老化防护机理的研究, 使上述假说的正确性更加明朗化。

Kuzuminskii⁽¹⁴⁾测定了在不同条件下防老剂D在SBR硫化胶中的消耗速度, 结果如图2所示。可见在变形条件下的防老剂D的消耗速率大于不变形条件下的,

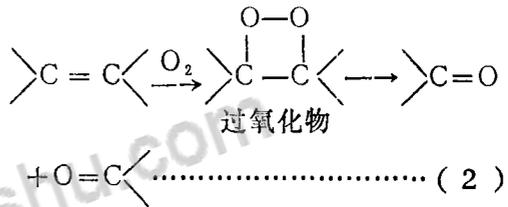


- 1—123℃, 无变形
- 2—123℃, 反复变形
- 3—143℃, 无变形
- 4—143℃, 反复变形

图2 SBR硫化胶中防老剂D在不同条件下的消耗速率

说明疲劳可促进橡胶的氧化老化。但是, Kuzuminskii⁽¹⁵⁾并不认为这是由于如前Gent所说的那样, 疲劳打断橡胶分子链

产生自由基, 引发橡胶氧化老化的结果, 而是认为氧与橡胶按式2那样反应, 首先



形成过氧化物, 然后橡胶分子链产生断链。当有防老剂D存在时, 在橡胶分子链断链之前它优先与过氧化物反应夺取其中的氧, 通过自身的消耗避免了橡胶分子链的断链。在反复变形的作用下, 橡胶分子主链的>C=C<的键变弱, 从而使其与氧反

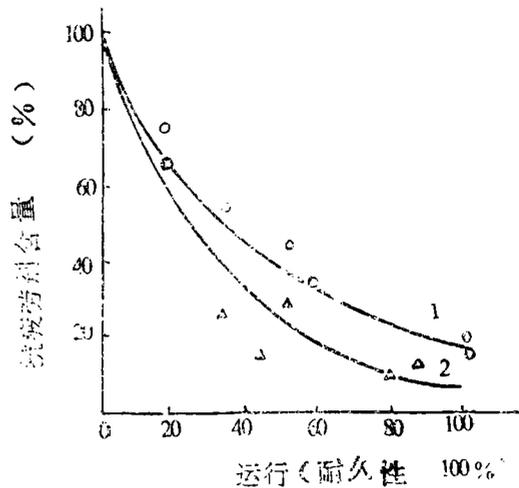


图3 货车轮胎外部层中抗疲劳剂(4010 NA)浓度的变化⁽¹⁰⁾ 1—胎面; 2—胎侧

应所需要的活化能降低,促进了氧化反应。Kuzuminskii⁽¹⁶⁾认为,与力学破坏相比,更可能发生的是应力活化的氧化破坏。

图3显示了运动中的轮胎外部层的不同部位的防老剂损耗。与胎面相比,防老剂从胎侧移出速率高和为了阻止氧化链所需要的消耗高,说明胎侧处于更苛刻的应力条件下工作。在机械应力作用下配合剂的不规则转移,说明处于工作状态的硫化胶组成不仅与初始配方有关,同时也与在工作状态下受力条件有关。这说明机械应力还将从另一角度影响着疲劳过程的化学反应(主要是老化反应),因而影响着疲劳老化过程。

以上论述了疲劳老化的力化学理论。

尽管这一理论目前受到较多研究者的支持,但尚存在一些不完善的地方,如对于橡胶在真空或惰性气体中的疲劳老化就不能作出完善的解释。

2 影响疲劳老化的因素

2.1 氧的影响

由前述表1可见,橡胶在真空中的疲劳寿命明显高于在空气中的。表2为氧对SBR硫化胶屈挠龟裂的影响。由表可见在0.37%与0.21%之间有一氧的临界浓度存在,当氧的浓度高于该值时疲劳寿命与氧的浓度无关,当氧浓度低于该值时疲劳寿命随氧浓度的降低而延长。

表2 氧对SBR硫化胶屈挠龟裂的影响 (千周)⁽¹⁷⁾

气氛	含氧量	试验温度	疲劳龟裂次数(千周)			在148℃的硫化时间(分)	邵氏硬度
			I*	II*	III*		
空气	—	27	—	—	11	40	64
N ₂	1.0	30	—	—	9		
空气	—	27	—	—	10	40	64
N ₂	1.0	30	—	—	9		
空气	—	29	5	21	15	30	61
N ₂	0.37	30	7	27	15		
空气	—	30	13	40	23	25	57
N ₂	0.21	30	18 ± 7	58 ± 12	30		
空气	—	30	7	42	22	30	59
N ₂	0.05	30	12	67	23		

2.2 臭氧的影响

如果有臭氧存在,那么在橡胶表面所产生的臭氧龟裂必定成为疲劳龟裂的起始源,从而加速了疲劳断裂过程,使疲劳寿命降低。臭氧的影响程度因橡胶种类的不同而不同。Thornley⁽¹⁸⁾测定了臭氧处理前后NR及SBR达到标准龟裂状态所需要

的屈挠回数,其结果如表3所示。NR比较容易发生龟裂,但难以增长,而SBR则难以发生,但一旦发生便迅速增长。因此,Thornley⁽¹⁸⁾认为,对于屈挠龟裂比臭氧龟裂更加重要的轮胎来说,对NR应主要抑制其屈挠龟裂的发生,而对SBR应主要防止臭氧龟裂的发生,避免由此引起的屈

表3 达到标准龟裂状态所需要的屈挠回数(千周)

处 理	NR	SBR
未进行臭氧处理	50	360
臭氧处理	32	43

挠龟裂的增长。

尽管是臭氧龟裂可影响疲劳龟裂,但二者是有区别的。臭氧龟裂必须在一定的变形和臭氧存在下才能产生,而疲劳龟裂则需要一定的反复变形和氧存在。对于受反复屈挠的橡胶来说,当最小变形通过零时,使耐屈挠龟裂性显著降低⁽²⁰⁾。但对于臭氧龟裂来说,不会发生这一现象。另

外,对于某些防老剂虽有抑制臭氧老化的作用,但对疲劳老化并没有防护效果。

2.3 变形大小的影响

表4为动态条件下变形大小对SBR硫化胶氧化引发活化能的影响⁽¹⁶⁾。可见随着变形的增大,氧化引发的活化能降低,使氧化老化变得容易。

表4 动态条件下的变形振幅对氧化引发活化能的影响

伸 长(%)	活化能(KJ/mol)
0	88.4
25	84.2
50	77.8
75	57.0

2.4 温度的影响

图4为SBR和NR的疲劳寿命与温度的关系。根据疲劳老化的机械破坏理论,对于滞后性较大的SBR,随着温度的升高

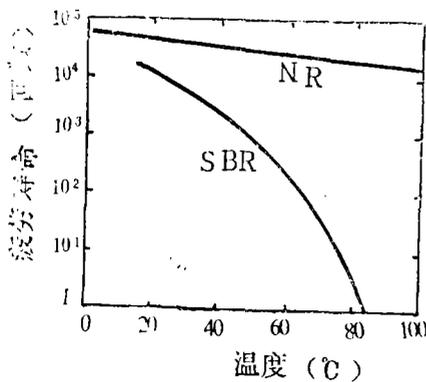


图4 温度对NR和SBR疲劳寿命的影响

而粘性降低,使其滞后性变小,从而使裂纹的增长速率提高,使疲劳寿命缩短。对于NR来说,由于拉伸结晶这一逸散能量效果(滞后性),因而在该伸长下能产生结晶的温度范围内,疲劳寿命随温度的升高只有较小的降低。对于一定负荷下的NR的疲劳寿命与温度的关系,藤本等⁽²¹⁾得出了如下的关系式:

$$\log(\tau_b)_T = \log(\tau_b)_{T_s} + \frac{\Delta E_m}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_s} \right) \dots \dots (3)$$

式中 ΔE_m 为疲劳破坏的表观活化能, $(\tau_b)_{T_s}$ 及 $(\tau_b)_T$ 分别表示在基准温度 T_s 及任意温度 T 时的疲劳破坏时间。

2.5 橡胶种类的影响

图5为各种橡胶在不同温度下的屈挠

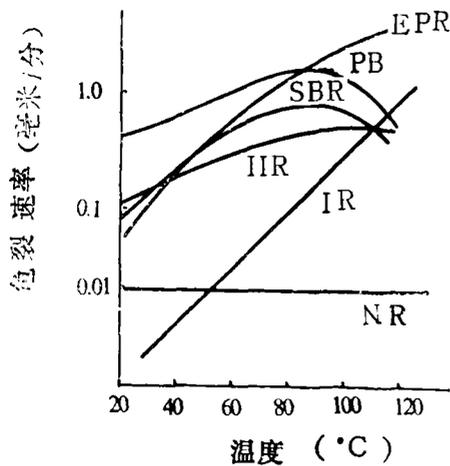


图5 各种橡胶在不同温度下的耐屈挠性

龟裂速率。对于微观结构极其相近的合成天然橡胶 (IR) 与NR, 在不同的温度下表现出不同的耐疲劳性能。又如, 结晶性橡胶NR耐拉伸变形的疲劳老化, 非结晶性橡胶SBR耐压缩变形的疲劳老化⁽²²⁾。当按恒能量 (每周期所作的功一定) 进行屈挠试验时, NBR达到断裂的时间随丙烯腈含量的增加而增长 (图6)⁽²³⁾。因此,

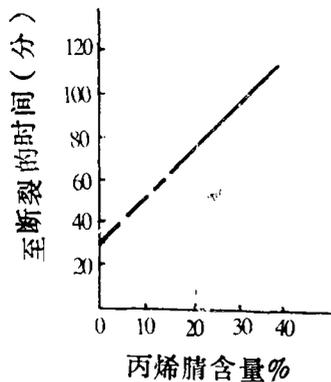


图6 NBR中丙烯腈含量对动态疲劳断裂时间的影响⁽²⁴⁾

在疲劳老化机理尚不明确的今天, 很难笼统根据橡胶的微观结构断定其耐疲劳老化性

2.6 交联结构的影响

采用不同的硫化体系可以获得不同交联结构的硫化胶。以单硫交联键为主的硫化胶疲劳寿命短, 以多硫键为主的疲劳寿命长⁽¹⁷⁾。疲劳老化的力化学理论认为, 这是由于多硫交联键易于运动, 因而在受到动态变形时易使应力均匀分布; 而单硫交联键比较刚硬, 对外力的适应性差, 使硫化胶的化学键在外力的作用下被减弱, 从而易产生应力活化的氧化老化, 即疲劳老化。但是, 由于以产生单硫交联键为主的TMTD无硫硫化的硫化胶具有好的耐热氧化性, 因而使其在高温下的耐疲劳老化性优于以多硫交联键为主的硫化胶⁽¹⁾。

2.7 填充剂的影响

藤本⁽¹⁾认为, 填充剂主要从如下两个方面对疲劳产生重要影响:

- ①在填充剂表面凝聚的橡胶分子数;
- ②填充剂表面与橡胶分子之间的凝聚力。

表面活性大的填充剂, 在其表面上凝聚的橡胶分子数多且凝聚力强, 因而在填充剂周围形成的橡胶分子的稠密结构密, 橡胶分子间的凝聚分布梯度大, 从而使其耐疲劳性变差。反之, 则耐疲劳性好。同理, 随着填充剂加入量的增多, 耐疲劳性降低。

从疲劳老化的力化学理论来看, 似乎可以这样来解释: 表面活性大的填料对橡胶分子的吸附力强, 使得承受应力的橡胶链段不能很快地通过分子运动产生应力松弛, 从而使橡胶分子链中的化学键在应力的作用被减弱或打断, 活化了橡胶的氧化老化反应。另外, 活性填充剂可以大大地提高疲劳过程中的内耗, 使温度升高, 从而提高了分子的运动性, 强化了氧化老化反应, 使强度降低, 耐疲劳老化性下降。

2.8 软化剂及增塑剂的影响

软化剂及增塑剂的加入可以改变橡胶分子的凝聚分布,因而按照疲劳老化的机械破坏理论,可以利用软化剂或增塑剂来控制疲劳过程。从这个意义上来说,软化剂及增塑剂也可以称为抗疲劳剂。从疲劳老化的力化学理论来看,软化剂及增塑剂的加入,使橡胶分子的运动性加强、应力松弛加快,从而减弱了应力活化的氧化老化反应,提高了耐疲劳老化性。

但是,在CR及SBR中加入微量(0.1%)的硅油,在使强度不产生较大变化的情况下,使疲劳寿命提高20倍,这是不能从使橡胶分子的运动性加强这一角度来解释的,而是由于增塑剂分布在超分子结构的界面层中,提高了它们的运动性⁽¹⁶⁾。基于这一点,将少量(最高达1%)丙烯酸酯齐聚物作为永久增塑剂接枝到IR上,使其寿命提高10~25倍。这种方法被称为“定向化学增塑”。在疲劳过程中,液体分解物在橡胶中累积。这些物质可以使玻璃化温度降低40~50℃,这称之为“自动化学增塑”。

2.9 其它影响因素

由于硫化时间不同使硫化胶的交联结构不同,混炼时间不同使填充剂及其它配合剂的分散均匀性不同,影响着硫化胶的疲劳老化性能。由于有关这方面的研究较少,目前尚无一定的规律可循。

另外,当硫化胶处于液体介质中工作时,液体介质对硫化胶的溶胀作用使疲劳寿命降低,但根据液体介质对硫化胶的溶胀程度不同及化学反应性不同,对其疲劳寿命的影响也不同⁽¹⁸⁾。

3 疲劳老化的防护

由于氧及臭氧都影响疲劳老化过程,

为此,在橡胶中加入了防止热氧老化或防止臭氧老化的防老剂。结果发现,具有优异的防止臭氧老化的为对苯二胺类防老剂,尤其是IPPD(4010-NA)有着优异的防止疲劳老化的效果;防老剂H有着非常强的防止疲劳老化的效果,但因易喷霜使应用受到一定限制⁽²⁴⁾;对NR的热氧老化具有防护效果而对臭氧老化无防护效果的防老剂D,对NR的疲劳老化也表现出一定的防护效果⁽²⁵⁾。对SBR的研究发现,防老剂IPPD对其疲劳老化具有防护效果,但防老剂D则无效^(18,26)。

近年来,英国的Scott等对橡胶疲劳老化的防护进行了较多的研究,提出了新的不同于以前的观点。对于防老剂InH在切断链式氧化反应过程中,当按式4反应时称之为供电子型断链反应(简称为CB-D型),当按式5反应时称之为接受电子型断链反应(简称为CB-A型)^(8,27)。
$$\text{InH} + \text{ROO}\cdot \longrightarrow \text{ROOH} + \text{In}\cdot \quad \dots (4)$$
$$\text{In}\cdot + \text{R}\cdot \longrightarrow \text{InR} \quad \dots \dots \dots (5)$$
Katbab等⁽⁸⁾测定了加有防老剂IPPD的NR试样在疲劳过程中的顺磁共振(E-SR),得到了如图7所示的两种自由基浓度屈挠时间的变化规律。图中屈挠初期

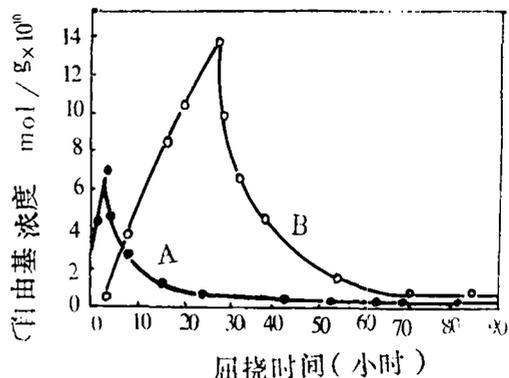


图7 在屈挠橡胶中过氧自由基(曲线A)与氮氧自由基(曲线B)的生成与消失状况

生成较多的过氧化物自由基，可能是由于屈挠打断橡胶分子链所产生的橡胶大分子自由基与试样中存在的氧反应生成的。当过氧自由基浓度达到最高值时，氮氧自由基开始产生，这说明试样中的氧并不直接与胺防老剂反应，而是由过氧自由基与其发生反应变成氮氧自由基，从而使前者的浓度急剧降低，后者的浓度急剧增加。造成过氧自由基浓度急剧降低的另一原因是由于屈挠断链生成的橡胶大分子自由基不断与试样中的氧反应，使试样中缺乏促够

的氧。当氮氧自由基浓度达到最高值之后，也急剧降低，最后达到一稳态。Katbab认为IPPD及二苯胺类防老剂按图8所示首先与烷基过氧自由基反应迅速生成氮氧自由基，然后氮氧自由基再通过CB—A型及CB—D型反应，进行有效的连续再生反应，使短期内产生的较多的ROO·及R·稳定化，从而有效地抑制了橡胶的疲劳老化。对于酚类防老剂来说，由于不能产生这种再生反应，因而不具备防止疲劳老化的功能。

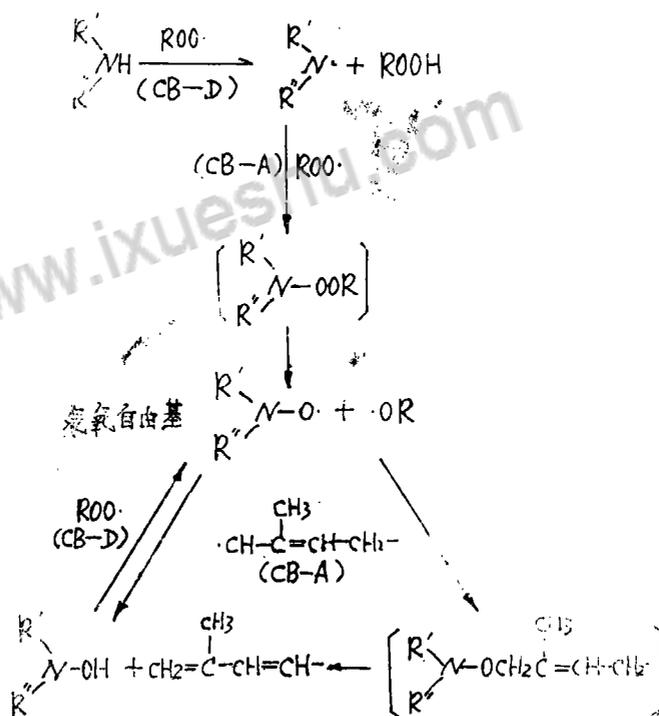


图8 二苯胺类防老剂抑制NR疲劳老化机理

Katbab⁽⁹⁾测定了以IPPD为代表的芳香族胺与脂肪族胺在NR中抑制疲劳老化的能力，结果如表5所示。可见，脂肪族胺防老剂Tinuvin770的防护能力远远不及芳香族胺防老剂IPPD。Nethringhe⁽¹¹⁾认为这是由于脂肪族胺本身具备象式4那样的机能。因此，如果通过某种方法

将具有CB—D机能的结构连接到脂肪族胺上，则新形成的化合物与其原来就具有的CB—A机能相结合，定能发挥优异的抑制疲劳老化的效果。结果如表6所示。数据表明将具有CB—D机能的受阻酚结构与脂肪族胺连在一起的化合物PTMPO正象设想的那样，发挥出突出的抗疲劳老

表5 含不同防老剂的NR硫化胶的疲劳寿命

防老剂(1 Ph)	屈挠次数	疲劳寿命(小时)
空白	253,860	42.31
IPPD	1,327,900	221.31
Tinuvin 770	764,070	127.00
HTMPO	526,300	87.48

表6 含不同结构防老剂的NR硫化胶的疲劳寿命⁽¹¹⁾

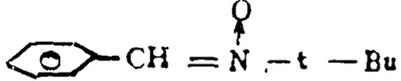
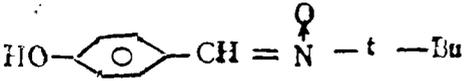
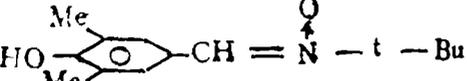
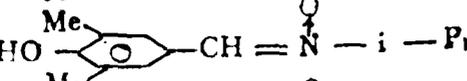
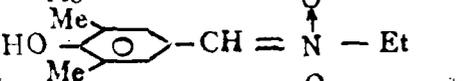
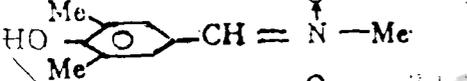
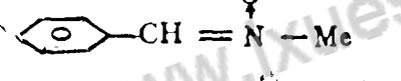
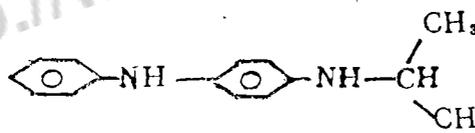
防老剂	配合量		疲劳寿命(小时)	相对于空白的改善率%
	phr	摩尔/100kg橡		
空白			20.0	—
STMPO	1.62	3.19	29.0	45
STMPOH	1.63	3.20	37.5	87
PTMPO	1.30	3.19	47.0	135

化机能。这些胺类防老剂,均具有污染性,为了寻找非污染性的抑制疲劳老化的防老剂, Nethringhe⁽¹²⁾ 将具有防止氧化老化作用且不产生污染而又易于产生氮氧自由基(具有CB—A机能)的亚胺氧化物类(Nitrone)化合物与不产生污染的而具有CB—D机能的受阻酚结构相结合,合成出了新的结构的化合物。表7是不同结构的化合物对NR疲劳寿命的影响⁽¹²⁾。由表可见,正象预期的那样,具有受阻酚结构的亚胺氧化物类化合物(Nitrone) MHPBN及MHPPN对疲劳老化的抑制效果尽管远不如防老剂IPPD,但还是比较突出的,与不添加防老剂及PBN、PMN相比具有较大地改善。关于MHPBN对疲劳老化的抑制过程, Nethringhe提出了如图9所示的机理。在疲劳老化过程中,通过不断的CB—A型及CB—D型反应,切断了产生链式氧化反应的烷基自由基R·及烷基过氧自由基,从而延缓了疲劳老化的进程。表8是亚胺氧化物类化合物(N-

itrone)对试样的热氧化,臭氧化及变色性的影响。可见,亚胺氧化物类化合物(Nitrone)对热氧老化的防护效果不如防老剂IPPD,但防止臭氧老化的效果却优于后者。表中的污染性是采用肉眼观察紫外线照射前后试样的颜色来评价的,变色程度从0→5→10依次增大。可见MHPBN及MHPPN可以作为非污染性的疲劳老化防止剂使用,为了弥补单用MHPPN时对热氧老化的防护效果较差这一缺点,可将其与非污染性防老剂WSP并用,具有很好的防止疲劳老化、热氧老化及臭氧老化的效果。

除采用防老剂抑制疲劳老化外,采用某些不同橡胶共混也可以改善其耐疲劳老化性^(16,28),如将NR与卤化丁基胶或再生丁基胶⁽²⁹⁾共混,均可改善其耐疲劳老化性。另外,通过选用不同的配合剂来改变硫化胶的交联结构,在一定程度上也可改善橡胶的耐疲劳老化性。

表7 亚胺氧化物类(Nitrone)对NR疲劳寿命的影响

防老剂的结构及缩写	疲劳寿命 (小时)
 PBN	26
 HPBN	30
 MHPBN	110
 MHPPN	130
 MHPEN	93
 MHPMN	80
 PMN	29
无添加	20
 1PPD	270

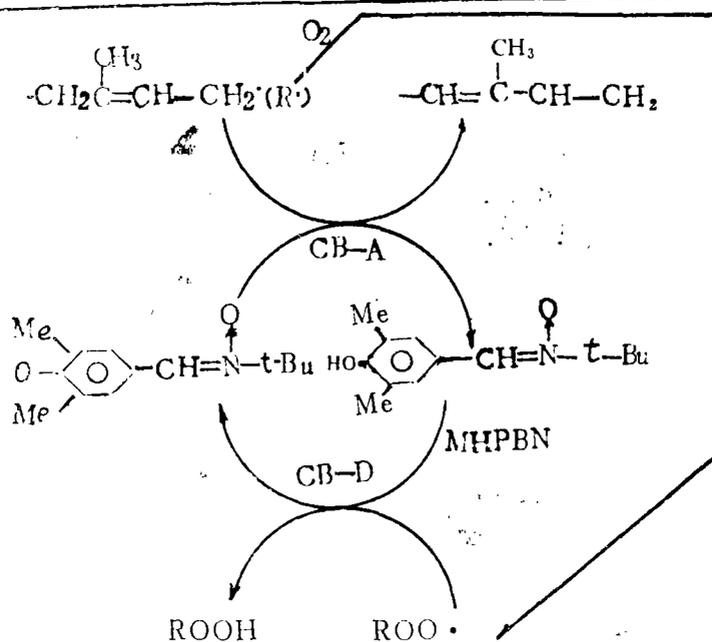


图9 MHPBN抑制疲劳老化的机理

表8 亚胺氧化物(Nitrone)对试样的耐热氧老化、臭氧老化及变色程度的影响⁽¹⁵⁾

防老剂	耐热氧老化性	耐臭氧老化性	变 色 程 度	
	应力松弛到50%所需时间(小时)	臭氧切断所需时间(小时)	紫外线照射前	紫外线照射后
PBN	2.5	50	5	—
HPBN	8.6	48	2	—
MHPBN	8.8	58	2	3
MHPPN	8.5	72	5	6
MHPEN	8.0	68	6	6
MHPMN	6.3	55	5	6
PMN	2.6	60	5	—
无添加	2.8	20	5	5
IPPD	50.0	35	8	10

参 考 文 献

- [1] 藤本邦彦,日本橡胶协会志,38, 843 (1965)
- [2] 上田明男,日本橡胶协会志, 53, 607 (1980)
- [3] A.G.Thomas, "The Chemistry and Physics of Rubber-like Substances", Chapt. 10, Maclaren and Sons LTD, London (1963)
- [4] R.S. Rivlin and A.G. Thomas, J.Polym.Sci.,10,291, (1953)
- [5] G.J. Lake, Rubb. Chem. Technol., 45, 309 (1972)
- [6] E.H. Andrews, J. Appl. Polym Sci., 10, 47 (1966)
- [7] A.N. Gent, J. Appl. Polym. Sci., 6, 497 (1962)
- [8] A.A.Katbab and G. Scott, Chem. Eng.,14, 573(1980)
- [9] A. A. Katbab and G. Scot, Eur. Polym. J., 17, 559 (1981)
- [10] H.S. Doueik and G. Scott, Rubb. Chem. Technol., 57, 735 (1984)
- [11] L.P. Nethringhe and G. Scott, Rubb. Chem. Technol., 57, 918 (1984)
- [12] L.P. Nethringhe and G. Scott, Rubb. Chem. Technol., 57, 779 (1984)
- [13] K.B. Chakraborty and G. Scott, Polymer, 21, 252 (1980)
- [14] A.S. Kuzuminskii, Rubb. Chem. Technol., 24, 250 (1951)
- [15] A.S. Kuzuminskii, Rubb. Chem. Technol., 28, 429 (1955)
- [16] A.S. Kuguminskii, "Developments in Polymer Stabi-

- lization-4", Chapt. 3, Applied Science Publishers LTD, London, 1981
- [17] 占部诚亮, 楠康平, 日本橡胶协会志, 39, 464 (1966)
- [18] E.R. Thronley, 4th Rubber Technol. Conf., London, 682 (1962)
- [19] E.R. Thronley, Rubb. Chem. Technol., 37, 973 (1964)
- [20] 占部诚亮, 楠康平, 日本橡胶协会志, 39, 119 (1966)
- [21] 藤木邦彦, 西敏夫, 日本橡胶协会志, 53, 697 (1980)
- [22] 邓本诚, 纪套江, "橡胶工艺原理", Chapt. 4, 化学工业出版社, 北京, 1984
- [23] 谢遂志等主编, "橡胶工业手册第一分册", Chapt. 7, 化学工业出版社, 北京, 1989
- [24] 占部诚亮, 聚合物之友(日), (6), 343 (1984)
- [25] T. Kempermann, Rubb. Chem. Technol., 37, 720 (1964)
- [26] F. H. D. Akkerman, Rubb. Chem. Technol., 37, 186 (1964)
- [27] G. Scott, "Developments in Polymer Stabilization-4", Chapt. 1, Applied Science Publishers LTD, London, 1981
- [28] V. A. Shershnev, Rubb. Chem. Technol., 55, 537 (1982)
- [29] 孟宪德等, 再生丁基胶与非极性二烯类橡胶共混物性能的研究, (待发表)。

欢迎订阅一九九三年度《食品、饲料添加剂信息》

《食品、饲料添加剂信息》是江苏省食品饲料添加剂科技情报站主办的专业性刊物, 是国内在该专业内唯一的定期铅印刊物。它面向全国, 全面、及时地介绍食品、饲料添加剂的科研、生产、市场、政策信息和产品开发的应用知识。适合从事食品、饲料、化工、医药、畜牧等方面工作的科研单位、大专院校、工厂企业、农场、专业户的需要。创刊几年来发行面已遍及除西藏外各省、市、自治区。本刊为双月刊, 每期3元, 本刊将进一步提高质量。欢迎单位和个人继续订阅。

订阅办法:

请来函向本刊索取订单, 订费一次付清。银行汇款请寄: 南通市化工研究所财务组。开户银行: 工行南通市城西分理处。银行帐号: 890705。

从邮局汇款者请写明订购《食品饲料添加剂信息》款, 欲索回发票者亦请注明。通讯地址: 南通市人民西路38号《食品饲料添加剂信息》编辑部。邮政编码: 226005。联系人: 莫惠玲。

江苏省食品、饲料添加剂科技情报站
《食品、饲料添加剂信息》编辑部

论文降重、修改、代写请加微信（还有海量Kindle电子书哦）



免费论文查重，传递门 >> <http://free.paperyy.com>

阅读此文的还阅读了：

1. [橡胶老化 防护与监测\(十一\)](#)
2. [橡胶老化 防护与监测\(十四\)](#)
3. [橡胶的疲劳老化与防护](#)
4. [橡胶老化 防护与监测\(十三\)](#)
5. [橡胶老化 防护与监测\(十二\)](#)
6. [老化对异戊橡胶疲劳性能的影响](#)
7. [橡胶老化 防护与监测\(十六\)](#)
8. [氯丁橡胶光大气老化的防护及配方设计](#)
9. [橡胶老化防护与监测\(十五\)](#)
10. [橡胶老化的防护措施](#)