

各种橡胶的老化机理

齐藤 孝臣

前言

对于新型橡胶的开发,目前对具有长寿命、高可靠性的橡胶已进行了许多研究。特别是在考虑近年来的 PL 问题及再生问题的对策时,老化的研究就显得愈来愈重要了。即使 21 世纪,对老化问题进行更深入的探讨仍是一个重要的研究领域。

为了适应上述需求,最希望的是通过分子设计进行的老化研究,但由于橡胶中配合了各种配合剂及进行了交联反应,所以老化反应是一个非常复杂、且以分子理论难以定量地说明的问题。可是,随着近年来的分析技术及老化评价技术的显著进步,在有效利用这些技术的同时,对其进行微观的、分子设计的研究也是可能的。

橡胶的老化一般是自由基反应,其反应主要是由热、紫外线、辐射线等活化而引起的。当然,区分其反应还要看是否有氧的介入。此外,还有因其它药品而引起的化学(酸、碱、水解等)老化、物理(抽出、溶胀等)老化及因往复变形等而引起的疲劳老化,但本文主要介绍和研究的是因热、紫外线、辐射线等引起的老化现象。

1 热氧老化

1.1 热氧老化

在橡胶制品的使用过程中,通常不受紫外线、辐射线等影响的橡胶老化为热氧老化,热空气老化试验是加速热氧老化的试验

方法。这些反应既是自由基反应,又是氧化反应。自由基反应受引发剂、链转移剂、终止剂等因素的影响。因此,反应形式会因具有这样功能的聚合物及配合剂而发生变化,即使自由基的种类也会使其发生变化。另外,氧化反应受反应时的氧浓度的影响,其浓度的大小因氧的溶解度、扩散速度及氧化反应速度而发生变化。随着氧化反应的进行,氧的扩散速度会显著降低。

对活化反应的热来讲,在由外部加热的场合,其导热速度像似比反应速度快;在内部生热的场合,其散热速度像似比生热速度快。因此,在反应温度显著变化的同时,反应的形式也会发生变化。

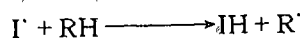
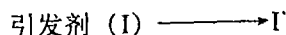
以下,本文就这些主要的反应将通过具体的反应式来加以解释。

1.2 自由基氧化反应

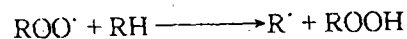
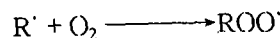
关于自由基氧化反应,作为典型的实例,本文对有足够浓度氧的场合和无氧的场合的反应进行了考察。

1.2.1 有足够氧的场合

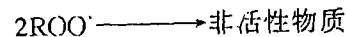
引发反应



连锁反应



终止反应

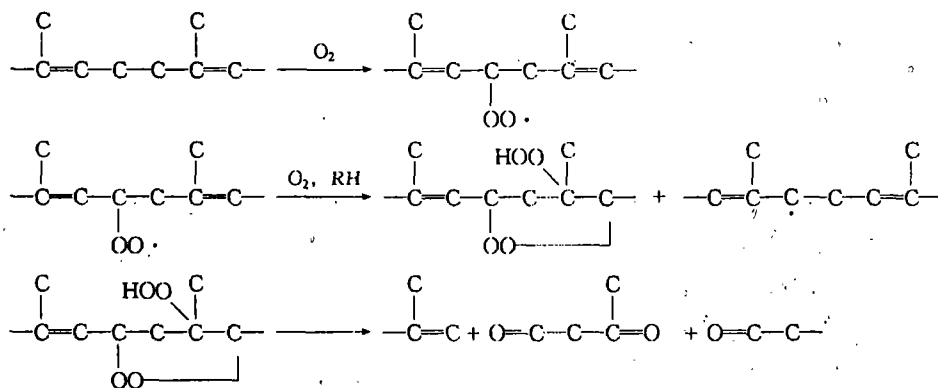


本反应的特征是成为引发剂的 ROOH

(过氧化物)具有连续不断再生的能力。因此,过氧化物分解剂也是稳定剂(式中:RH为橡胶)。

作为二烯类橡胶及烯炔类橡胶的具有代表性的反应如下式所示。即:

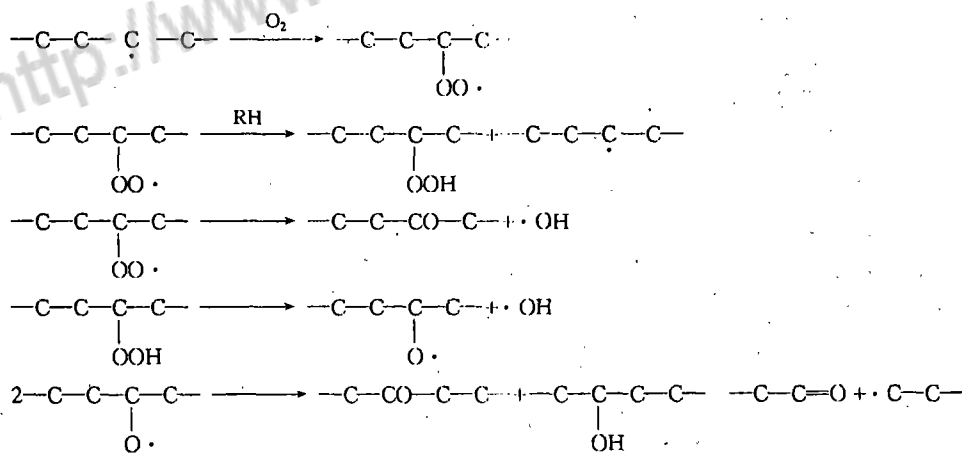
(1) 二烯类橡胶^[1]



这是通过自由加成、再结合及歧化反应等而产生各种交联断裂反应的。另外,由于 $-\text{C}-\text{C}=\text{C}- \rightleftharpoons -\text{C}=\text{C}-\text{C}-$ 的异构化,所以在实际反应中还可得到各种生成

物。对于二烯类来讲,也比异戊二烯基难以引起断裂反应,但作为反应推测是类似的反应。

(2) 烯炔类橡胶^[2,3]



醛可氧化成羧酸,由此可生成各种氧化物。而且,通过其它的自由基的再结合及歧

化反应等便可产生种种的交联断裂反应。

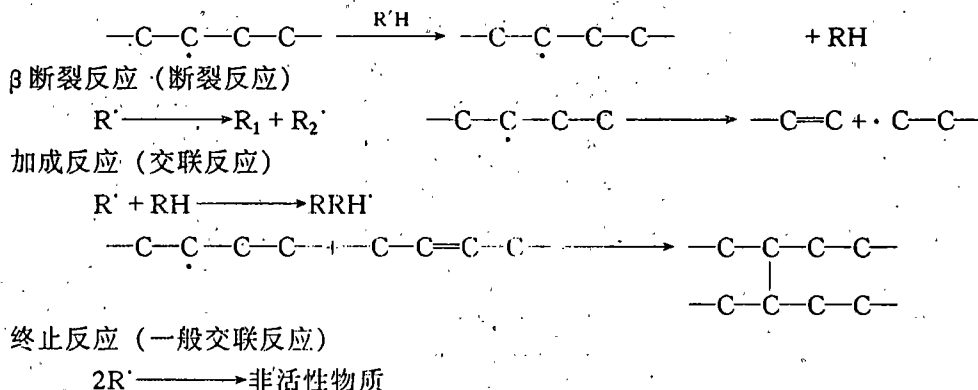
1.2.2 无氧的场合

引发反应



链转移反应(分子量不变)

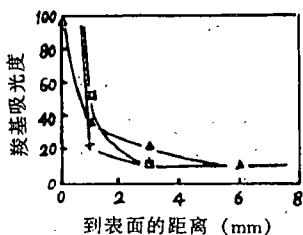




(2) 反应与 (1) 反应相比, 其主要特征是由于引发剂不会再生, 所以通常从外部不给以很强的能量 (高温、辐射线等) 的话, 引发反应就不太可能继续进行。这一结论也同样可以解释像天然橡胶那样极易氧化的橡胶, 即使经过 100 年也不容易老化的问题^[4]。另外, (2) 反应的分子断裂和交联行为与 (1) 反应的场合不同, 因此在表面和内部其交联断裂的行为也是不同的。

1.2.3 厚制品的老化

对于因厚度而引起的老化状况的变化, 现已进行了许多研究^[5-7]。作为其中一例, 从厚制品的表面进行氧化老化的状况见图 1 所示^[8]。由图可见, 在表面的氧化度试样 B 比试样 A 小, 这主要是因为氧化至内部继续进行氧化时, 氧的渗透性将会显著降低, 同时氧的扩散受阻的缘故。因此, 与耐氧化性差的制品相比, 耐氧化性优良的制品是氧扩散至内部才产生氧化的。



□——硫黄硫化 (A), 100°C; ▲——TMTD 硫化胶 (B) 100°C; +——TMTD 硫化胶, 150°C。

图 1 天然橡胶硫化胶的羧基吸收与深度的关系

1.3 结构与反应性

1.3.1 自由基种类的反应性

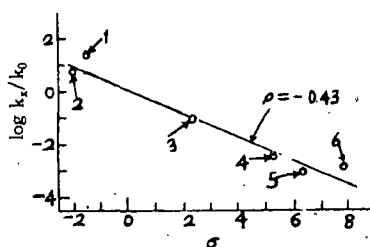
化学反应性必须以反应体系和生成体系的全部化学能量变化的平衡来进行讨论。通常, 对氧化反应性、自由基反应性来讲, 多数场合是以反应体系的键裂解能对相对反应性进行讨论的, 这一方法在自由基种类相同的场合也可以采用, 但在氧浓度、自由基种类变化的场合, 对自由基种类及其极性基的效果加以考虑是必要的。

氧自由基的脱氢反应是非常强的亲电子反应, 像图 2 所示的那样, 吸电子的官能基相对自由基的反应性是逐渐下降的^[9]。氯自由基也具有与氧自由基同样的倾向。例如: $\text{CH}_3/\text{Cl}^\cdot$ 自由基相对 CH_4 、 CH_3Cl 、 CH_2Cl_2 、 CHCl_3 的脱氢反应的活化能 (kCal/mol) 分别为 12.8/3.9、9.4/3.4、7.2/5.5、5.8/6.5, 由 CH_3^\cdot 自由基引起的脱氢性是随着氯加成量而提高, 但由 Cl^\cdot 自由基引起的脱氢性是反而降低^[10]。

根据这一结论, 推测氧自由基的反应性与碳自由基的反应性是完全相反的。关于其它氧自由基相对乙烯单体的自由基的相对反应性及硫黄自由基的反应性, 分别有佐藤^[11]及伊藤^[12]所发表的综述。

因此, 在氧自由基 (氧浓度发生变化)

和碳自由基控制反应的场合，其交联/断裂反应性也是随之而变化的。例如：在BR存在下聚合苯乙烯场合，作为引发剂当使用过氧化物（氧自由基）时，苯乙烯就会接枝到BR上，但当使用AIBN（碳自由基）时，苯乙烯几乎是不可能进行接枝。碳自由基与氧自由基相比，BR（烃）的脱氢性远比在双键上的加成反应性要低。相反，估计极性基的耐氧化性将会得到提高。



1—异丙基；2—叔丁基；3—溴；4—氨基；
5—甲酯基；6—硝基。

图2 相对枯烯 (k_0) 和取代枯烯 (k_r) 的过氧自由基的反应性与 σ 值的关系

1.3.2 各种化合物的氧化反应性

氧化反应性与被氧化物的键裂解能、攻击自由的活性度、立体位阻、生成体系的键生成能、生成自由基的稳定度有关，而且还受极性作用、共轭稳定作用、立体作用等种种因素的影响。因此，定量地控制这些因素是比较困难的。

另外，关于低分子化合物的研究，现已有许多可以定量地分析反应生成物、并求得各种化合物氧化的相对反应性的文献（见表1及图3所示）。目前来讲，对在各种结构的氧化反应中的各种结构的相对反应性是可以控制的。

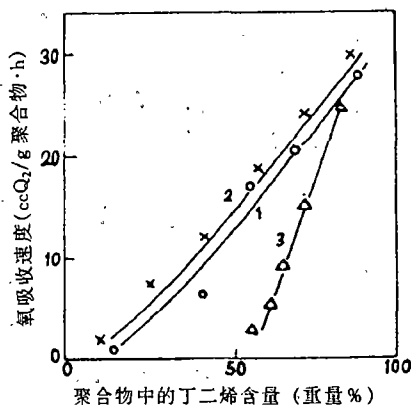
从表1可以推断，相对烷烃的耐氧化性当进行分支时下降约1位数，含醚键时下降1~2位数，含酯等吸电子基时可提高1~2位数。实际上在考虑橡胶的耐热老化性时，估计这1位数相当于5℃~10℃的对应值。关于烯烃类橡胶的耐氧化性，据推测依次

为：聚烯烃（FKM > HNBR \geq ACM > CSM等）> EPDM > 聚氨酯橡胶 \geq CO \geq ECO > PO。例如，充分氢化的HNBR的耐热性就比ACM好^[20]。

由于烯烃类的氧化性明显比烷烃类大，所以定量地测定烯烃类和烷烃类的相对反应性的数据并不清楚，但估计烯烃类至少也比烷烃类少2位数以上，当考虑实用橡胶的耐老化性时，氧化性比较大，约在4~5位数之间。对烯烃来讲，认为其氧化性是随着放电子基（甲基等）而增大，吸电子基（腈基等）而减小的，推测其效果也与烷烃类的场合同样。因此，推测二烯类橡胶的氧化性依次为：NR、IR > BR、SBR > NBR > CR > IIR（注：由于不饱和键少）。

对硅橡胶来讲，因其硅氧键（ $-\text{O}^- - \text{Si}^+ - \text{O}^-$ ）具有很大的极化度，所以它作为强的吸电子基而发挥着作用，其结果相对烷基自由基的稳定性就比较高，显示出了优良的耐氧化性。这一结论也可以通过C-H键的极化性远比烃类小的理由来加以解释。

橡胶的耐热性因配合而有很大的变化，其各种橡胶的耐热老化性的数据见表2所示。



1—丁二烯苯乙烯共聚物；2—丁二烯甲基丙烯酸酯共聚物；
3—丁二烯丙烯腈共聚物；试验条件为80℃，CO₂环境。

图3 丁二烯共聚物的氧吸收

根据这一判断, 推测各种橡胶最易氧化的位置如下:

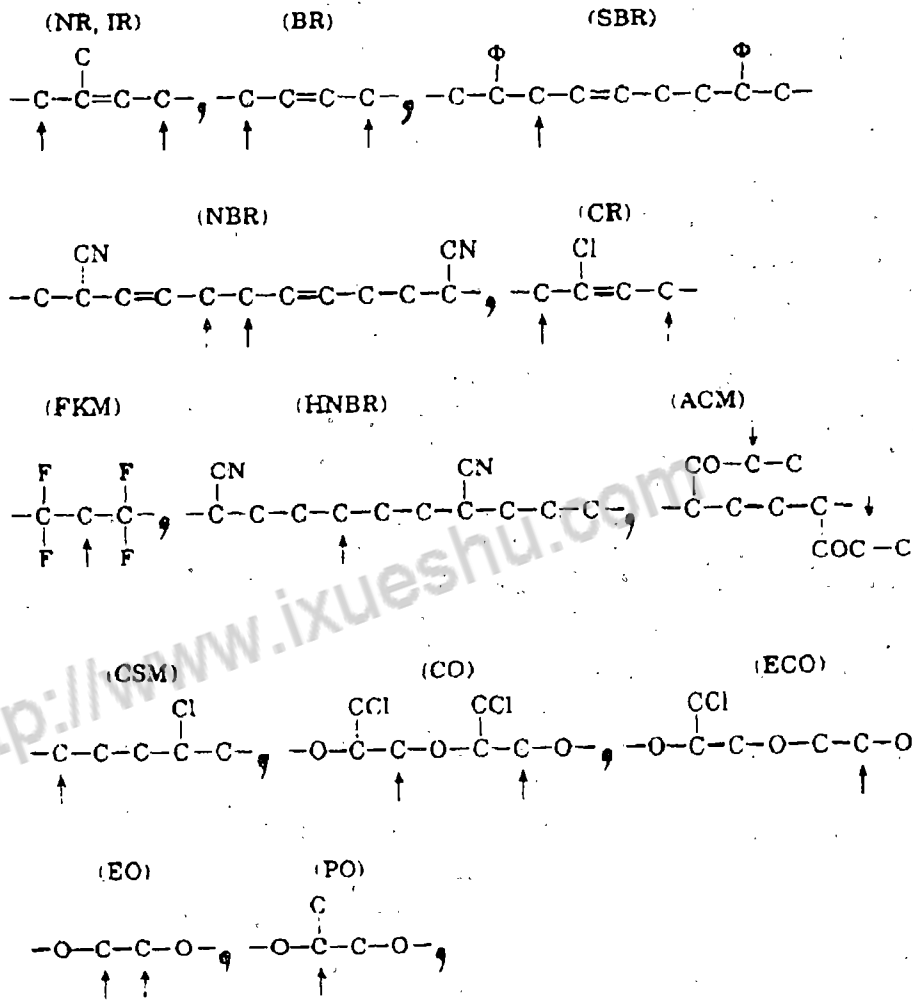


表2 各种橡胶的耐热老化性

橡胶,	温度 (°C)	橡胶	温度 (°C)
NR	80	CR	120
IR	80	CSM	150
BR	100	IIR	130
SBR	100	CHR	140
NBR	120	Q	250
EPDM	140	FKM	280
HNBR	160	U	80
ACM	160		

2 热分解

热分解相当于无氧存在状态下的自由基分解, 在这一场合, 键裂解能愈低其分解愈快。键裂解能与热分解温度的关系见图4所示。当键裂解能高5kCal/mol时, 耐热分解性将增高50°C~60°C^[22]。另外, 表3还示出了各种聚合物的50%热分解温度^[23]。这些都是真空或非活性气体(主要是氮气)中

的实验数据,但对空气中来讲由于分解一般是在低温下进行,而且以极小的化学变化会引起物性变化,所以橡胶的物性将会在很低的温度发生变化。这些数据是相应的耐热性指标。但是,在表3中产生脱盐酸的CSM、CR的重量减少分别是始于约230℃、280℃,Q是从约400℃缓慢地显示出重量减少的^[24]。

表3 各种聚合物的热分解温度

聚合物	50%热分解温度(℃)
聚氧化丙烯	295
聚六氟丙烯	297
IR	323
聚甲基丙烯酸甲酯	328
聚氧化乙烯	345
聚异丁烯	348
NBR	约360
SBR	375
Kel-F	380
CSM	约380
CR	约380
聚丙烯	387
EPDM	约388
聚乙烯	404
BR	407
聚偏氯乙烯	约444
聚四氟乙烯	509
Q	约560

另外,像卤化及氰基化聚合物那样,对于在主链断裂之前产生脱盐酸及脱氢氰酸的聚合物,其生成体系为共轭稳定化与非稳定化场合的脱酸速度有明显的差异。对1,2,3级氯来讲是以4中心反应脱盐酸的,其活化焓(kCal/mol)分别为53.4,46.7,41.5;但烯丙氯是以6中心反应脱盐酸的,其活化焓为37.6,速度非常快^[25]。因此,PVC与CSM相比其抗氧化性极其优良。当增大氧浓度进行试验时,CSM就会出现老化,但PVC的老化几乎是不会进行。其次,当提高温度进行试验时,PVC明显地出现了老化现象(不断地脱盐酸),但CSM的老化

速度相当慢。像图5所示的那样,脱氢氰酸生成共轭双键的NBR是在低温下热分解的,但对氢化的HNBR来讲,与BR等一样是在高温下出现分解的^[20]。

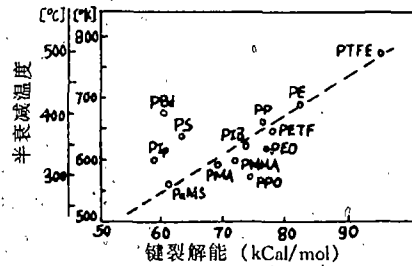
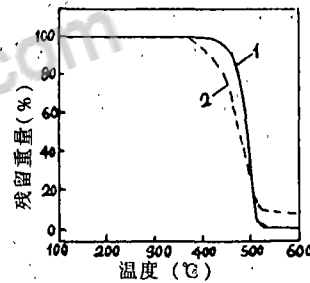


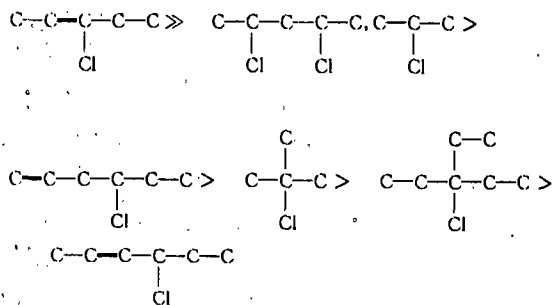
图4 加热30min其重量半衰减温度与键裂解能的关系



1—HNBR; 2—NBR; 试样重量为16±1mg, 20℃/min升温, 氮气环境。

图5 在NBR热分解中的加氢效果

关于氯化烃的脱盐酸速度采用PVC进行了各种探讨,其各种结构与热分解速度的优劣顺序^[26]依次为:



3 辐射线老化

聚合物因辐射线而在离子化的同时又会

产生激发,这时分子裂解并生成自由基,进而主链断裂及形成交联,最后将产生出各种各样的气体。当用 $-(CH_2-CR_1R_2)_n-$ 表示分子结构时,一般主链断裂型其 R_1 、 R_2 不是氢,但对交联型来讲 R_1 、 R_2 至少一个是氢。因此,除了基橡胶和氟橡胶外,一般的普通橡胶都是交联型。另外,电子线辐射一般也是交联型。

一般来讲,有氧的存在下比无氧的场合易引起断裂型的老化,因此氧在多表面和少内部的老化形态是完全相反的(见图6)^[27]。

由于辐射线的透过性和反应性相当高,所以其反应是从表面到深部进行的,但当消耗掉极微量的溶解氧时,在深部就成无氧状态的老化。当以 la 表示氧化表面进入的距离、 P_{O_2} 为氧压、 \dot{D} 为剂量率、 K 为常数时,就可得到如下的近似关系式:即:

$$la = K (P_{O_2}/\dot{D})^{1/2}$$

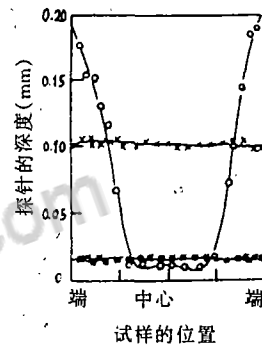
由式可见,氧压愈高、剂量率愈小,氧化层就愈深。因此,对辐射线老化的加速试验来讲,仅增大剂量率也得不到与实际相对应的值。尽管加速试验条件的设定比较困难,但据说当增大剂量率及提高氧压时,就可获得比较好的结果。

如上所述,在辐射线老化的过程中其断裂和交联几乎是在同时进行的。像在这样的交联和断裂进行的场合,对其物性的研究已有阿波根和伊藤的详细报告^[29-30]。

关于各种橡胶在非活性气体中的耐辐射线性的相对指标见图7所示^[27]。

辐射线老化是辐射线引发自由基反应,但辐射线能量的吸收无论是哪种物质都是由体系的电子数决定的,其化学反应量是由G值决定的。另外,当浸透至内部时,由于自由基浓度非常高,所以会引起再结合终止等现象,其行为与前述的热氧老化及热分解稍

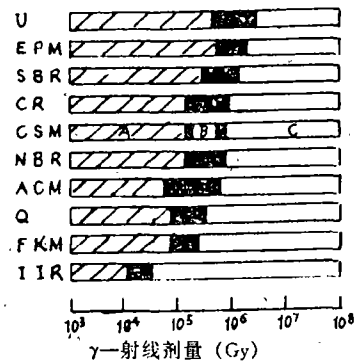
稍有所不同。例如,对聚苯乙烯及聚丙烯来讲,热老化是断裂型,但辐射线老化是交联型。另外,对HNBR的氧化老化性来讲,之所以 $-CH(CN)-$ 的氢最快,且与聚丙烯中 $-CH(CH_3)-$ 的氢的反应性相同,推测主要是因为辐射线引发的缘故。根据文献19判断,其反应性最慢的是热氧老化。在热分解中,认为 $-CH(CN)-$ 的氢的反应性最快。



×——未辐射;○—— 1.8×10^3 Gy/h, 1.9×10^6 Gy 辐射(空气中);■—— 9×10^3 Gy/h, 1.9×10^6 Gy 辐射(氮气中);试样厚度:1.9mm。

硬度测定:探针(3g)的贯通深度(mm)

图6 γ -射线辐射氟橡胶时的硬度变化



A——损伤轻微(通常可以使用);B——损伤适中(基本上可以使用);C——损伤太大(推荐不可使用)。

图7 各种橡胶的耐辐射线性(非氧化条件下)

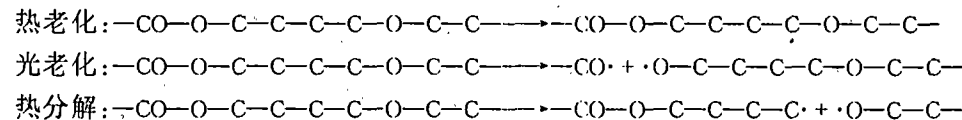
含有共振能大的芳香环的化合物具有将辐射能转换成光或热,并使其达到无害化的功能。聚苯乙烯比聚乙烯具有2位数以上

的优良的耐辐射线性，尽管含有芳香环的聚氨酯等橡胶的耐热性不太好的，但耐辐射线性是比较良好的。像这样的耐辐射线性与热氧老化有着相当的差异，氟橡胶的耐热性极其优良，但耐辐射线性不太好。其次，萘等多环芳香族化合物是优良的耐辐射线稳定剂。

关于橡胶的辐射线化学(主要是交联反应)，现在已有详细的研究报告^[31]。

4 紫外线老化(耐候性)

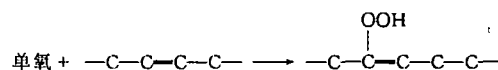
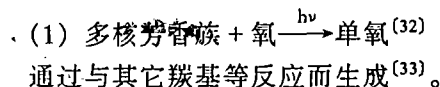
到达地球的太阳光的紫外线是 290~400nm，这相当于通常有机化合物的键裂解能(99~72kCal/mol)。化学反应是分子中吸收紫外线的特定官能基吸收光后激发，并分解或经过在其它官能基中的能量转移等进行分解，通过生成活性基而开始进行的。在氧的存在下，这些官能基无论是聚合物还是杂质，即使有极微量的部分，也有可能成为生成氢过氧化物及其分解生成物的羰基这样的引发剂继续进行反应；但在无氧存在的状态下，由于活性基在链上不能够再生，所以与氧存在的状态下相比可以忽略。对光老化来讲，一般氧的扩散范围仅局限于表面，这点与辐射线老化是不同的。另外，在官能基为酯基(R₁-COO-R₂)的场合，对热氧化



在 BR 的紫外线老化过程中，其羟基、羰基及不饱和基的强度变化见图 8 所示。由图可见，在整个表面是羰基、羟基增多，不饱和基减少；在内部是氧化物的生成减少，不饱和基也稍有减少。对 SBR 及 NBR 也进行了测定，其结果大致与此相同。而且，因氧化使氧的扩散速度明显降低^[37]。外部

来讲 R₂ 受自由基攻击，但对紫外线老化来讲可分解为 R₁ 和 COO-R₂。这主要是因为羰基的光反应性高的缘故。

由于光老化是通过各种活性基而活化并进行反应的，所以对其特定的反应还不太明确，但对橡胶的光老化来讲，认为主要是以下三个重要的反应。



与单氧反应的橡胶：二烯类橡胶 (IR、BR、SBR、NBR 等)。不与单氧反应的橡胶：饱和类橡胶 (EPM、CSM、ACM 等)。

作为单氧的非活性剂来讲，防老剂 NBC 等是有效的^[34]。

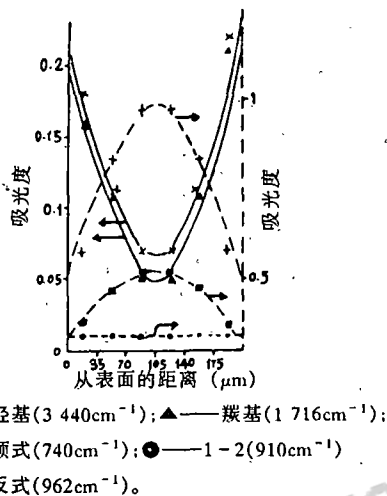
(2) 过氧化物因光而会显著地加速分解。即：橡胶的光老化是由杂质等引发、生成过氧化物，然后生成的过氧化物通过由光而活化的苯基化合物等进一步加速其分解进行反应的^[35]。

(3) 羰基很容易通过光而活化，并随着主链断裂生成自由基。因此，光分解性聚合物的开发在于怎样开发含有羰基的聚合物。其次，以聚酯聚醚为例^[36]，在热老化与光老化中其活性位置是不同的。

(表面) 是由紫外线而活化的氧化反应，由于不饱和基的减少，所以同时还进行着一定的交联反应，但内部几乎是没什么变化。

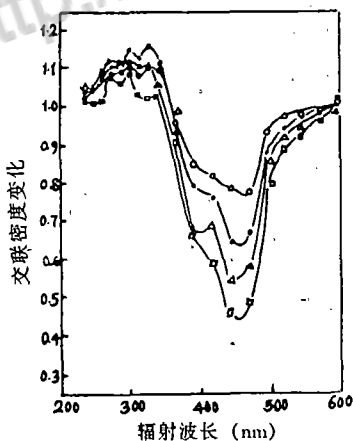
对硫黄硫化的 IR 来讲，在 <340 nm 时引起的是交联反应，340~400nm 时引起的是 C-C 及多硫键的断裂反应，在 >400nm 时引起的是多硫化物键的断裂反应。而氧化

反应是 $<430\text{nm}$ 时,主要是在 290nm (羰基的吸收)的紫外线下进行的(见图9图10所示)^[38]。在NR的光氧化中,相对氧吸收的波长的影响请参照文献39。



PP(顺式为42%,反式为51%,1-2为7%), $21\mu\text{m}$,96h紫外线辐射物

图8 BR光老化物的显微FTIR吸收

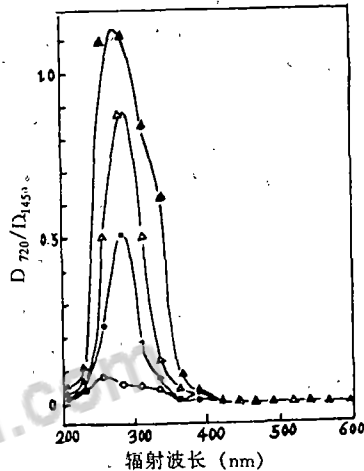


辐射时间:○—5h;●—10h;△—15h;□—20h。

图9 交联密度变化对辐射波长的依赖性

通常,在橡胶制品中配合的大量无机填充剂具有紫外线屏蔽的效果,一般可使其耐候性获得提高。关于无机填充剂及金属氧化的配合效果,请参照文献40、41。炭黑是强的紫外线吸收剂,粒径愈小、添加量愈

大,其效果愈显著^[42]。通常对炭黑配合的橡胶制品来讲,即使进行室外暴露也几乎是不受紫外线的影响,而实际上产生的是热氧老化。关于NR、二烯类橡胶、EPDM的详细的老化机理,请参照文献43~46。



辐射时间:○—1h;●—2h;△—3h;▲—5h。

图10 羰基吸光温度($^{\circ}\text{C}$)对辐射波长的依赖性

关于加速暴露试验方法的研究,在欧洲提出了根据BS2782第五部分、方法C测定聚砜的 330nm 吸收的方案;在亚洲提出了根据SAEJ1960测定聚苯乙烯的CIELAB变化的方案;在日本提出了根据JISK7200测定相对聚乙烯 2030cm^{-1} 的 1715cm^{-1} 的吸收变化(羰基的吸光度变化)的方案。这些都是有重要意义的方案,现对其有关的问题(人、机器的不同等)也进行了详细的研究^[47]。

另外,对塑料来讲,HALS(ヒンタード胺光稳定剂)可显著提高其耐候(光)性,特别是聚烯烃其效果将更为明显,但HALS在硫化物及卤化物存在时没什么效果^[48]。关于与耐候性有关的最新进展,请参照文献49、50。

5 臭氧老化

臭氧的反应是以亲电子性在电子密度高

的时候进行的。在这点上不饱和化合物与臭氧的反应性就比较高,但像表 4 所示的那样,在不饱和基中反应性是随着电子给与性基而进一步增大,随着电子吸引性基而显著下降的^[51]。另外,对各种芳香族胺也是一样,电子给与性愈高,与臭氧的反应性就愈大^[52],这样的化合物便可作为臭氧防老剂使用。

对饱和化合物来讲,其反应性也是随着电子给与性的烷基而增大的。即:1、2、3 级氢与臭氧的相对反应性分别为 1、13、110^[53]。因此,根据这些可以推测作为电子给与性的胺、醚、硫醚等将是反应性更高的化合物。

表 4 不饱和化合物与臭氧的反应性

烯烃	反应速度
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$	1.0
$\text{ClCH}=\text{CCl}_2$	3.6
$\text{H}_2\text{C}=\text{CCl}_2$	22.1
顺式 - $\text{ClCH}=\text{CHCl}$	35.7
反式 - $\text{ClCH}=\text{CHCl}$	591
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$	1.180
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	~25 000
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHPr}$	81 000
$\text{H}_2\text{C}=\text{CMe}_2$	97 000
顺式 - $\text{MeCh}=\text{CHMe}$	163 000
$\text{Me}_2\text{C}=\text{CHMe}$	167 000
$\text{Me}_2\text{C}=\text{CMe}_2$	200 000
1,3-丁二烯	74 000
苯乙烯	103 000

在不含稳定剂时其各种橡胶的耐臭氧性是有很大的差异。

(1) 几乎是不具有耐臭氧性的橡胶:丁二烯、异戊二烯类(NR、IR、BR、SBR、NBR 等);

(2) 有一定的耐臭氧性,但在实用中不具有足够耐臭氧性的橡胶: IIR、CR、HNBR、CO、ECO、聚硫醚等;

(3) 具有足够耐臭氧性的橡胶:主链是饱和和碳键的橡胶(ACM、CSM、EPDM、FKM 等)及硅橡胶等。

作为臭氧老化的稳定化的方法,对几乎不具有耐臭氧性的橡胶来讲,现已达到实用化的方法有:(1)添加与臭氧的反应性比各自橡胶高的烷基对苯二胺;(2)配合烷烃(石蜡),使其在表面生成一层保护膜;(3)混合非均质相容的耐臭氧性聚合物(例如:NBR 与 EPDM、PVC 并用),阻止龟裂的增长。其次,这些理论的背景请参照文献 54。对具有一定的耐臭氧性,但在实用时其耐臭氧性不足的橡胶来讲,通过添加或共聚其反应性远比其本身的官能高的某种化合物,就可得到具有实用化的耐臭氧性的硫化胶。即:在 CO、ECO 的场合,当共聚烯丙基缩水甘油醚时就可获得实用时所需的足够的耐臭氧性^[55];在 HNBR 的场合,通过添加 TAIC 等多官能不饱和化合物便可获得优良的耐臭氧性^[56]。其次,即使 CR 也一样,当添加与臭氧的反应性高的某种烯烃化合物(多数油)时就可提高其耐臭氧性^[57,58]。

另外,臭氧老化与玻璃化转变温度(T_g)有关,对 $T_g + 50^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 以下的情况来讲,温度愈低其龟裂产生的速度愈慢;当超过 100°C 时,其速度对温度就没有依赖性,这时臭氧老化的速度将会加快。其次,龟裂的产生有一个临界应力,在这应力以下时不会产生龟裂;当增大应力时就会产生许多小的龟裂。

关于臭氧老化研究的最新进展,请参照文献 59~61。

6 结语

除上述已经记载的引用文献外,作为与高分子的老化、崩裂有关的综合技术资料集以及与光老化有关的技术资料,可分别参照文献 62、63。另外,日本橡胶协会环境老化研究分会整理的《橡胶的疲劳老化文献集》

性能适中的新的特种弹性体

Eric W. Thomas, Denise A. Kotz, David L. Tabb

前言

一类新的特种弹性体在使用条件日益苛刻的今天处于特殊的地位。正如从耐热和耐油性比较中(见图1)所看到的那样, Advanta系列弹性体所具有的耐热性超过了现行的耐油弹性体。我们相信这些特种弹性体将为在现行耐油弹性体基础上提高有效成本提供可能性。潜在用途可能包括汽车动力系统用O形圈、油封和垫片以及那些要求相对高温和低溶胀的工业领域。

最早推入市场的该类新型特种弹性体品级 Advanta 3320 和 Advanta 3650 所拥有的耐热和耐油性示于图1中。它们由专卖的极性乙烯共聚物和可用过氧化物硫化的氟弹性体的合金组成。这些合金可用过氧化物硫化,其中该硫化体系可使两种主要组份共交联。

1 试验部分

1.1 配合剂

采用杜邦公司或者其它供应商提供的市售和开发品级特种弹性体来制备本文试验所

也可为您提供各种各样的参考。关于各种橡胶的与环境老化和疲劳老化有关的研究,请分别参考文献65、66等。

需的硫化胶,表1概述了对所测各种不同弹性体的基本评价。

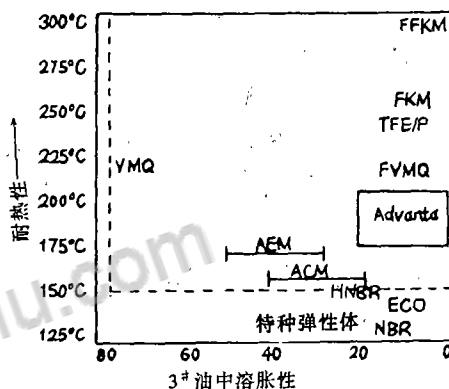


图1 特种弹性体的耐热和耐油性 (ASTM D2000/SAE J200)

1.2 混炼和模压

胶料采用标准橡胶实验室设备(密炼机和双辊开炼机)进行混炼。胶料配方是推荐用于密封件的典型配方,也有一些配方是从以前的研究工作中选出的。所有材料的一段硫化和二段硫化均按生产厂家推荐的条件进行。尽管我们的目的是制备硬度为 75 ± 5 的胶料,但仍有一些胶料达不到该硬度范围。

1.3 测试

试验采用下述试验方法进行:

附引用文献 66 篇(略)

译自《日本ゴム协会志》Vol. 68, No5 (1995), 284-296

(张琪译 李咏今 郭玉林校)

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. [橡胶的老化现象及其老化机理](#)
2. [忠实的伙伴 韩泰OPTIMO K415](#)
3. [各种橡胶的老化机理](#)
4. [几种合成橡胶的共混、硫化特性与性能的研究](#)
5. [橡胶膨胀节开裂原因分析](#)
6. [各种橡胶产品的耐老化性能](#)
7. [第一章 橡胶的老化机理](#)
8. [对机车车辆用橡胶软管老化的调查和性能评价](#)
9. [橡胶老化及防老化体系配合的优化设计\(四\)](#)
10. [橡胶老化机理与研究方法进展](#)