

橡胶及制品自然贮存老化行为研究进展

刘伟, 魏小琴, 刘俊, 周堃, 罗天元

(西南技术工程研究所, 重庆 400039)

摘要: 针对橡胶及制品自然贮存老化行为的研究现状, 从宏观性能、微观结构、自然贮存试验方法等方面进行综述。其中, 宏观性能主要包括力学性能和其他宏观性能两个方面; 微观结构方面主要包括 FTIR 技术、热分析技术、SEM 及 XPS 技术等三个方面; 自然贮存试验方法方面主要是部分橡胶及制品的相关自然贮存试验规范及标准。橡胶及制品自然贮存老化行为研究应加强自然贮存试验, 综合运用分析手段掌握橡胶及制品的真实老化行为, 从而改善橡胶性能, 延长其使用寿命。

关键词: 橡胶; 自然贮存; 老化行为; 宏观性能; 微观结构; 贮存寿命

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2020.05.020

中图分类号: TQ330.1+4 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2020)05-0122-05

Progress of Research on Aging Behavior of Rubber and Its Products in Natural Storage Environment

LIU Wei, WEI Xiao-qin, LIU Jun, ZHOU Kun, LUO Tian-yuan

(Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing 400039, China)

ABSTRACT: Aiming at the research status of natural storage aging behavior of rubber and its products, this article reviewed in terms of macro performance, microstructure and natural storage test methods. The macro performance mainly includes mechanical properties and other macro properties. The microstructure mainly includes FTIR technology, thermal analysis technology, SEM and XPS technology, etc. The natural storage test methods are mainly natural storage test specifications and standards related to some rubber and products. The natural storage test methods are mainly the specifications and standards for rubber and products. Research on the natural storage and aging behavior of rubber and products should strengthen the natural storage test, comprehensively use analysis methods to grasp the true aging behavior of rubber and products, so as to improve its performance and extend its service life.

KEY WORDS: rubber; natural storage; aging behavior; macro performance; microstructure; storage life

橡胶是国民经济中重要的战略物资, 差不多每个部门和行业都要使用一些橡胶。橡胶是一种有机高分子弹性化合物, 在长期贮存或使用过程中, 由于光照、温度、湿度、化学介质、生物活泼介质等环境因素作用, 橡胶内部发生物理或化学变化, 性能逐渐下降而

老化变质, 最终丧失使用性能, 带来巨大经济损失。

目前国内外对橡胶及制品老化行为研究较多^[1-8], 其研究结论大部分来自于实验室加速老化试验(如热老化、臭氧老化、光老化等人工加速老化试验), 依据橡胶及制品在加速老化前后的力学性能、微观结构

收稿日期: 2019-11-16; 修订日期: 2019-12-08

Received: 2019-11-16; Revised: 2019-12-08

作者简介: 刘伟(1988—), 男, 工程师, 主要研究方向为武器装备环境适应性评价与贮存寿命评估。

Biography: LIU Wei (1988—), Male, Engineer, Research focus: evaluation of environmental adaptability and storage life evaluation of the weapons and equipment.

变化推断老化行为。由于自然环境复杂多变,橡胶及制品在贮存过程中老化并非基于单一环境因素,人工加速老化推导的老化行为不能准确代表橡胶的真实老化行为,这也是目前橡胶及制品加速老化试验外推贮存寿命与实际不符的原因。由此,必须开展橡胶及制品自然贮存老化行为研究,为准确预测橡胶贮存寿命,提高耐老化性能,改进配方设计等提供参考依据。

橡胶及制品在自然贮存环境中老化,主要表现为材料的组分、电性能、热性能、力学性能及微观结构等发生变化。因此,国内外主要从宏观性能变化和微观结构变化等方面开展橡胶及制品的自然贮存老化行为研究。

1 国外研究现状

国外对橡胶及其制品贮存环境老化行为研究较早,1935年阿·斯·库兹明斯基首先研究了弹性体老化规律和机理。20世纪40年代末,国外开始研究橡胶降解问题。20世纪50年代末提出老化过程的定量动力学方法。20世纪60年代正式提出研究橡胶在各种不同作用(热、寒冷、潮湿等)影响下的破坏机理。随后20年主要通过监测橡胶在自然环境下长贮过程的宏观性能变化趋势来推测老化行为。20世纪80年代后,逐渐转向微观结构变化研究,即利用各种先进仪器综合分析橡胶成分变化、微观结构变化等,表征橡胶在贮存环境下的老化行为。

1.1 宏观性能

20世纪50年代,国外大规模地开展橡胶贮存试验,监测力学性能变化,推断贮存老化行为。J. A. Vaccari等^[9]报道,美国将硅橡胶置于密歇根州和佛罗里达州户外进行长期暴露贮存,并于第2、5、20年时分别检测几种宏观力学性能的变化趋势。结果表明,随着在密歇根州暴露时间的增长,硅橡胶抗张强度、断裂伸长率减少;在佛罗里达州暴露20年后,抗张强度减少41%,断裂伸长率减少60%。美国陆军Rodman实验室^[10]在20世纪60年代初对十多个品种橡胶在热带、温带和寒带等3个气候区进行室内、户外贮存试验,并测试其力学性能。桑山力次等^[11]在巴拿马运河室内、地下、密林、原野等地对氯丁橡胶、三元乙丙胶等进行2~10年的曝露试验,发现各项老化指标如粉化、龟裂和霉菌等都发生变化。橡胶塑料研究协会(RAPRA)^[12]于1958年将二甲甲基硅橡胶置于美国温和气候、昆士兰干热气候、昆士兰湿热气候等3个典型气候区长贮15年,发现3个区域的宏观力学性能变化最大的是抗张强度,与原始样相比,增加了35%,分析后认为是由硅橡胶继续交联作用引起的。

从20世纪80年代以来,国外开始监测橡胶在贮存过程中的硬度、电性能、黏度等物理性能,研究自

然贮存老化行为。马来西亚橡胶研究院的Sin Siew Weng^[13]针对室内自然贮存2~11年的15种标准橡胶片,开展外观检查,门尼黏度、松弛模数、抗氧指数等性能测试,发现门尼黏度值均较高,由此认为大部分橡胶未遭受严重氧化降解。B. M. Boyun等^[14]总结了橡胶制造商协会(RMA)对氯丁橡胶、丁腈橡胶等8种橡胶开展的31年自然老化试验结果,发现这些橡胶的物理性能在贮存5~10年间变化较大,并认为该现象应归功于橡胶后固化。R. P. Brown等^[15]开展了天然橡胶、丁腈橡胶等5类橡胶制品40年自然贮存老化试验,发现其表面硬度均高于内部。

1.2 微观结构

20世纪80年代,随着各种高精尖仪器(如FTIR、SEM、XPS、热分析等设备)的商品化应用,国外对橡胶及制品贮存环境老化行为研究从宏观性能转向微观结构,力图从分子层面研究橡胶内在的老化行为。进入21世纪,国外综合应用多种先进仪器研究橡胶及制品表面、内部的结构和成分变化,更准确地推断贮存环境老化行为。

1) FTIR技术。国外大量学者利用FTIR技术监测橡胶在贮存老化过程中的细微结构变化,推断相应的贮存老化行为。Pecsoek等^[16]首次采用FTIR研究了顺丁橡胶在常温(25℃)下的贮存老化情况,认为FTIR图谱可以反映老化过程中各种基团的变化情况。Soys等^[17]利用FTIR分析了环氧化天然橡胶在贮存前后的化学基团变化情况,发现环氧基团峰下降,四氢呋喃基团峰增大,说明主要发生了分子内交联而生成五元四氢呋喃环。C. Rattanakhogviput等^[18]将硅橡胶过载抑制器在佛罗里达沿海环境下贮存6年,利用FTIR分析发现,各化学官能团随着时间的增加而变化轻微,说明硅橡胶良好的疏水性保护其表面不受外界环境的侵蚀。Salman Amin等^[19]将硅绝缘橡胶置于巴基斯坦首都附近的重污染工业区户外老化2年,利用多种方法(如观测、疏水性、泄漏电流测试、FTIR等技术)每45天取样分析老化状态和降解过程。研究认为 1258 cm^{-1} (C—C)、 $1008\sim 1015\text{ cm}^{-1}$ (Si—O—Si)峰为降解特征峰,计算发现第100天降解达到最大,第200天恢复,之后每200天重复此规律,但低于前次结果,说明静电应力在橡胶化学降解方面有重要作用。

2) SEM、XPS技术。国外利用SEM、XPS技术研究橡胶及制品表面和内部结构、成分变化情况,推断老化行为,研究发现橡胶表面与内部的老化降解程度不同,表面的各项性能下降更快。Antonios E. Vlastós等^[20]对三元乙丙绝缘橡胶在高压交流电、直流电的自然环境下暴露5~8年,结果表明,绝缘物质表面经历了缓慢降解过程,表面逐渐损失防水性能,降解取决于有机成分和填充剂,有机成分衰减与环境因素相关。绝缘物B表面覆盖一层薄薄的白吸湿层,

通过化学分析发现是 Al 和 Ti, 原因在于环境腐蚀作用使内部填充剂中的 Al 和 Ti 迁移至表面。另外 SEM 发现绝缘物 C 表面出现大量孔洞, 分析原因应是高电流密度区域的泄漏电流热效应使得裂缝和填充物从表面脱落。K. T. Sirait 等^[21]针对在印尼万隆户外热带环境下老化 72 周的 RTV 和 HTV 硅橡胶, 部分采用防护装置以隔断表面自然 UV 光时, 利用静态接触角监测表面疏水性, 表现良好。说明疏水性只受热带气候变化微热影响, 当无表面防护时, 表面污染物增加, 疏水性增大。利用 SEM 观察污染表面和清洁表面, 发现污染表面粗糙度更高。针对澳大利亚墨尔本使用 100 年的铁路桥下的橡胶桥梁支座, 中内秀雄^[22]分析断面表层和内层元素, 发现表层中钙变少, 而铁含量高。这说明橡胶长期暴露在风雨中, 填充剂碳酸钙流失, 而氧化铁没有流失。测试样品溶胀交联密度分布和微量拉伸性能, 发现从表面到 1.2 mm 的内层, 性能不能满足要求, 但到内层 3 mm 以上时, 仍可以使用, 说明表面老化非常显著。针对已在法国里维埃拉开展 2 年户外暴露试验的硅橡胶和三元乙丙橡胶, J. M. Fourmigue 等^[23]利用 XPS、表面粗糙度、硬度等物理化学手段研究老化降解机理, 研究发现两种橡胶表面粗糙度、硬度和 O/C 原子比均随老化时间的延长而增大。由此推断橡胶表面发生腐蚀、氧化交联、表面填充剂浓度改变, 这些改变主要由酸性环境和紫外光照射引起的。

3) 热分析技术。国外采用 DSC、TGA、DTA、DMA、TMA 等热分析技术研究橡胶的贮存老化降解行为和机理。D. Charles^[24]利用 DMA、DSC、TGA 等对 4.4 °C 贮存 8 个月和 11 年的未固化氯丁橡胶开展老化行为研究, 发现随着贮存时间的延长, 该橡胶的玻璃化温度 T_g 增加, 损耗模量 E 下降, 硬度下降, 说明在老化过程中发生了后固化。Salama 等^[25]针对 RTV 和 HTV 硅绝缘橡胶, 在热带印尼万隆户外老化 120 周, 采用 TGA 和 TMA 热分析技术研究了绝缘物表面降解过程。结果表明, 填充剂含量增加, 表面降解程度降低。将 RTV 和 HTV 硅绝缘橡胶继续老化至 231 周 (4.8 年)^[26], 发现随着老化时间的增长, 表面接触角增大, 介电常数和 $\tan \delta$ 略微增大, 说明疏水性良好。

1.3 自然贮存方法

针对橡胶的贮存老化, 国外不少发达国家制定了橡胶及橡胶制品的贮存指南或规范, 指导橡胶及橡胶制品的贮存工作。如国际标准化组织制定的 ISO 2230—2002《橡胶制品—贮存指南》、英国制定的 BS 3F68—2002《航空航天用硫化橡胶控制存储规范》和 BS 3574—1989《硫化橡胶和橡胶制品的可控存储和包装规范》、法国制定的 NFT 46-002—1970《橡胶和类似合成橡胶、硫化橡胶基产品的储存条件》、德国制定的 DIN 7716—1982《橡胶和橡胶制品的贮

存、清洗和保养要求》等。

2 国内研究现状

目前, 国内只有少量文献对橡胶在自然环境下的贮存老化行为进行了研究。从 20 世纪 60 年代来, 主要利用宏观力学性能变化趋势推测老化行为, 近年来也开始利用各种仪器设备研究结构和成分变化来表征橡胶贮存环境老化行为。与国外相比, 起步晚, 手段少, 深度也不够。

2.1 宏观性能

西北橡胶塑料研究院主要研究橡胶在受力或不受力状态下的室内自然老化。如张法源^[27-29]针对室内自然老化贮存 13、20 年的丁苯胶垫片和 16 种室内自然贮存 20~33 年的硫化胶, 分析压缩永久变形数据, 发现尽管胶种一致, 但由于配合剂种类和含量不同, 其压缩永久变形性能相差很大, 说明硫化胶各组分对橡胶老化行为有不同程度影响。李咏今^[30-31]针对应力状态下室内自然贮存 12~17 年的丁腈硫化胶, 在空气、8[#]润滑油、10[#]和 12[#]液压油及 J1 液压油中室内自然老化 28~32 年的 4 种 NBR 硫化胶, 利用积累压缩永久变形指标和贮存老化时间作图, 获得相应的动力学曲线变化规律。

陈经盛等^[32]将 8 种不同类型硫化橡胶以自由状态和拉伸 20% 状态置于广州户外暴露架上, 开展大气老化试验 1 年, 通过测试应力松弛指标, 发现随着曝露时间的延长, 应力逐渐下降, 强度逐渐降低, 裂纹逐渐增加。应力减小是由于有效链数减少, 即分子网络发生降解所致; 应力的增大是由于有效链数增加, 即分子网络发生交联所致。由此说明这 8 种橡胶在户外贮存时发生降解反应。

杨春亮等^[33]将 ENR-50 硫化胶在室内自然贮存 2 年后, 其硬度、300% 定伸应力增大, 拉伸强度和扯断伸长率降低。由此推测该硫化胶的老化行为为: 老化初期, 环氧基团发生开环反应形成呋喃环、交联醚、多元醇等支化、交联、互交联或断链产物, 老化后期, 互交联反应占主导, 交联密度增加。

姜广东^[34]开展了 2 种 5101 专用橡胶制品在 7013 专用密封胶中的 6 年室温贮存试验, 发现其体积和质量不断增加, 直至饱和, 分子结构断裂或由网型结构变为体型结构, 弹性损失。李金忠等^[35]选取 SBS 在海南省万宁、广州和内蒙古海拉尔 3 个地区同时进行半年的户外大气曝露试验, 发现凝胶含量随曝露时间的延长而增加, 曝露半年后凝胶含量高达 90% 以上, 说明主要发生交联反应。

2.2 微观结构

黄远红等^[36]针对室温自由放置 6 年的丁基橡胶密封材料, 开展了试验前后的微观结构对比研究, 发

现老化后的玻璃化温度降低, 说明主要发生降解反应, 使得分子柔顺性增大。赵云峰等^[37]将 NBR/PR/AO60 共混橡胶分别放置 1 天、1 月、1 年, 采用 DSC、FTIR、扫描电子显微镜、黏弹谱仪等研究橡胶的阻尼机理。结果表明, 共混橡胶结构中, 除 NBR 的硫化交联网络外, 还包含 NBR/AO60 的超分子氢键网络等多种微观作用形式。多种分子作用形式造成硫化胶分子间内摩擦增大, 提高阻尼性能, 但随着贮存时间的延长, 硫化胶 $\tan \delta$ 温度曲线由双峰特征变为三峰特征, AO60 分子逐渐聚集、结晶, 形成大结晶聚集体, 这种热力学不相容性造成硫化橡胶阻尼性能不稳定。

2.3 自然贮存方法

国内针对橡胶及制品的自然贮存也制定了部分贮存指南和试验方法, 如 GB/T 5721—93《橡胶密封制品标志、包装、运输、贮存一般规定》适用于橡胶密封制品(如 O 型圈、V 型圈、旋转轴唇形密封圈等), 橡胶及其他橡胶制品可参照使用。GB/T 13938—92《硫化橡胶自然贮存老化试验方法》规定了硫化橡胶在贮存室或仓库内的自然环境中进行贮存老化的条件和试验方法, 可用于鉴定或评价橡胶产品的自然贮存稳定性和贮存期限。GB/T 3511—2001《硫化橡胶或热塑性橡胶直接自然气候老化试验方法》适用于硫化橡胶和热塑性橡胶在太阳光直接辐射和自然气候因素作用下的老化试验。

3 结语

从国内外研究现状看, 国外对橡胶贮存环境老化行为比较重视, 研究时间早, 研究手段先进, 对橡胶实际贮存老化行为了解较深入。而国内对橡胶自然贮存老化行为研究的重视程度不够, 主要通过宏观性能变化推断老化行为, 从微观分子结构层面研究老化行为对橡胶长期贮存老化行为虽然取得了一定的研究成果, 但仍有以下几个方面需要做进一步研究。

1) 橡胶及制品的自然贮存试验应尽可能全面系统地展开, 系统积累橡胶及制品自然贮存试验数据, 为研究橡胶自然贮存老化行为以及实验室加速老化试验设计与验证提供有效的基础数据。

2) 需综合应用多种现代测试分析技术, 获得橡胶结构、成分及形貌等微观层面信息, 找出促使橡胶性能变化及失效的根源, 从而改善橡胶性能, 延长其使用寿命。

参考文献:

[1] 徐业彬, 曾繁涛, 李兴教, 等. 人工气候老化对乙丙橡胶表面结构的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 1995, 11(6): 144-148.

- XU Ye-bin, ZENG Fan-di, LI Xing-jiao, et al. Effect of Accelerated Weather Aging of the Surface Structure of EPDM Rubber[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 1995, 11(6): 144-148.
- [2] 魏小琴, 余淑华, 许明, 等. 用 X 射线光电子能谱法研究氟硅橡胶的热氧老化机理[J]. 橡胶工业, 2008, 55(7): 441-443.
- WEI Xiao-qin, YU Shu-hua, XU Ming, et al. Study on the Thermal Oxygen Aging Behavior of Fluorosilicone Rubber by X-ray Photoelectron Spectroscopy[J]. China Rubber Industry, 2008, 55(7): 441-443.
- [3] KUMAR A, COMMEREUC S, VERNEY V. Aging of Elastomers: A Molecular Approach Based on Rheological Characterization[J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 85(2): 751-757.
- [4] GARBARCZYK M, KUHN W, KLINOWSKI J, et al. Characterization of Aged Nitrile Rubber Elastomers by NMR Spectroscopy and Microimaging[J]. Polymer, 2002, 43(11): 3169-3172.
- [5] DI Ming-wei, HE Shi-yu, LI Rui-qi, et al. Radiation Effect of 150 keV Protons on Methyl Silicone Rubber Reinforced with MQ Silicone Resin[J]. Nucl Instr and Meth in Phys Res B, 2006, 248(1): 31-36.
- [6] 王思静, 熊金平, 左禹, 橡胶老化机理与研究方法进展[J]. 合成材料老化与应用, 2009, 38(2): 23-33.
- WANG Si-jing, XIONG Jin-ping, ZUO Yu. Study on Aging Mechanism of Rubbers[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2009, 38(2): 23-33.
- [7] 李昂. 橡胶的老化现象及其老化机理[J]. 特种橡胶制品, 2009, 30(5): 56-67.
- LI Ang. Aging Phenomenon and Mechanism of Rubber[J]. Special Purpose Rubber Products, 2009, 30(5): 56-67.
- [8] 肖琰, 魏伯荣, 刘郁杨, 等. 橡胶老化研究的方法[J]. 合成材料老化与应用, 2007, 36(4): 34-38.
- XIAO Yan, WEI Bo-rong, LIU Yu-yang, et al. Method of Rubber Aging Researching[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2007, 36(4): 34-38.
- [9] VACCARI J A. Silicone Rubbers Resist Heat, Cold, Weathering, Chemicals[J]. Materials Engineering, 1973, 78(4): 40-43.
- [10] Bergstrom E W. Environmental Aging of Elastomers[J]. Elastomerics, 1977, 109(2): 21-34.
- [11] 陈舜娥. 橡胶的大气老化[J]. 合成材料老化与应用, 2003(1): 34-38.
- CHEN Shun-e. Atmospheric Aging of Rubbers[J]. Synthetic Materials Aging And Application, 2003(1): 34-38.
- [12] OLDFIELD D, SYMES T. Long Term Natural Ageing of Silicone Elastomers[J]. Polymer Testing, 1996, 15(2): 115-128.
- [13] SIN Siew Weng, 陈锡祺. 在热带条件下贮存天然橡胶对橡胶工艺性能的影响[J]. 热带作物译丛, 1980, 18(3): 24-27.
- SIN Siew Weng, CHEN Xi-qi. Effect of Storing Natural Rubber under Tropical Conditions on Rubber Process Performance[J]. Redao Zuowu Yicong, 1980, 18(3): 24-27.
- [14] BOYUN B M, RHOADS J E. Elastomer Shelf Life: Aged Junk or Jewels[J]. IEEE Power Engineering Review,

- 1989, 88(6): 45-48.
- [15] BROWN R P, SOULAGNET G. Microhardness Profiles on Aged Rubber Compounds[J]. *Polymer Testing*, 2001, 20(3): 295-303.
- [16] PECSOK P L, PAINTER P C, SHELTON J R. Fourier Transform Infrared Studies of the Mechanism of Oxidation of Cis, 4- Polybutadiene[J]. *Rubber Chemistry Technology*, 1976, 49(6): 1010-1023.
- [17] SOYS R. Studies on the Aging Behaviour of Gum Epoxidized Natural Rubber[J]. *Kautschuk Gummi Kunstst*, 1993, 46(4): 293-297.
- [18] RATTANAKHOGVIPUT C, MOHAMMED A, AYERH C, et al. Surface Analysis of Polymeric Surge Arresters under Coastal Florida Conditions[C]// 2002 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. Cancun, Mexico, 2002.
- [19] SALMAN A, MUHAMMAD A. Natural Aging of SiR Insulators in Pakistan[C]// 2009 International Conference on Emerging Technologies. 2009.
- [20] ANTONIOS E Vlastós, ELBADRI Sherif. Environmental Impact on Composite EPDM Insulators[C]// Proceedings of the 2th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials. Aussois, 1988.
- [21] SIRAIT K T, SALAMA S. Surface Hydrophobicity of Silicone Rubber under Natural Tropical Conditions[C]// IEE High Voltage Engineering Symposium. London, 1999.
- [22] 中内秀雄. 橡胶复合材料的老化[J]. 《日本ゴム協会志》, 1991, 64(6): 566-578.
NAKACHI Hideo. Aging of rubber composites[J]. *Japan Rubber Association*, 1991, 64(6): 566-578.
- [23] FOURMIGUÉ J M, NOËL M, RIQUEL G. Aging of Polymeric Housing for HV Insulators Comparison between Natural and Artificial Testing[C]// 1995 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. Knoxville, TN, 1995.
- [24] CHARLES D W. Aging Study of Neoprene FB Uncured Rubber in Support of an Obsolescence Issue for EPDM Rubber Insulation Used in the Reusable Solid Rocket Motor of the Space Shuttle[J]. *Thermochimica Acta*, 2000, 357(2): 303-312.
- [25] SALZMA K T, SUWARNO S. Evaluation of Surface Degradation of Silicone Rubber Under Natural Tropical Aging Using Thermogravimetric and Thermomechanical Analysis[C]// Proceedings of the 6th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials. Xi'an, 2000.
- [26] SALZMA A M. The Performance of Silicone Rubber for HV Insulators under Natural Tropical Aging[C]// 2004 International Conference on Solid Dielectrics. Toslorm, France, 2004.
- [27] 张法源. 丁苯橡胶垫片高温加速老化与室内自然老化[J]. *特种橡胶制品*, 1986, 7(2): 53-59.
ZHANG Fa-yuan. High Temperature Accelerated Aging and Indoor Natural Aging of SBR Gasket[J]. *Special Purpose Rubber Products*, 1986, 7(2): 53-59.
- [28] 张法源. 丁苯橡胶垫片的加速老化与室内自然老化[J]. *特种橡胶制品*, 1992, 13(4): 51-54.
ZHANG Fa-yuan. Accelerated Aging and Indoor Natural Aging of SBR Gasket[J]. *Special Purpose Rubber Products*, 1992, 13(4): 51-54.
- [29] 张法源. 16种实用配方硫化胶长期室内自然老化压缩永久变形变化及预测[J]. *特种橡胶制品*, 2002, 23(4): 56-60.
ZHANG Fa-yuan. Change and Prediction of Permanent Deformation of Vulcanizates with 16 Practical Formulations during Long-term Indoor Natural Aging Compression[J]. *Special Purpose Rubber Products*, 2002, 23(4): 56-60.
- [30] 李咏今. 丁腈硫化胶烘箱加速老化与室内自然老化相关性的研究[J]. *合成橡胶工业*, 1985, 22(6): 51-56.
LI Yong-jin. Study on the Relationship between Accelerated Aging of NBR Vulcanizate in Oven and Indoor Natural Aging[J]. *China Synthetic Rubber Industry*, 1985, 22(6): 51-56.
- [31] 李咏今. 利用时间外延法预测硫化胶常温老化应力松弛和永久变形性能的研究[J]. *橡胶工业*, 2002, 49(10): 615-622.
LI Yong-jin. Prediction of Stress Relaxation and Permanent Deformation Properties of Vulcanizates by Time Epitaxy[J]. *China Rubber Industry*, 2002, 49(10): 615-622.
- [32] 陈经盛, 郑云中. 橡胶大气老化应力松弛的评价[J]. *橡胶工业*, 1997, 44(2): 67-71.
CHEN Jing-sheng, ZHENG Yun-zhong. Evaluation of Stress Relaxation of Rubber during Atmospheric Aging[J]. *China Rubber Industry*, 1997, 44(2): 67-71.
- [33] 杨春亮, 黎涛, 黎志平. 环氧化天然橡胶贮存性能的变异[J]. *弹性体*, 2001, 11(4): 8-11.
YANG Chun-liang, LI Tao, LI Zhi-ping. Variation of Storage Properties of Epoxidized Natural Rubber[J]. *China Elastomerics*, 2001, 11(4): 8-11.
- [34] 姜广东. 5101专用橡胶制品在专用密封胶中的室温储存寿命[J]. *宇航材料工艺*, 1989(2): 57-58.
JIANG Guang-dong. Room Temperature Storage Life of 5101 Special Rubber Products in Special Sealing Grease[J]. *Aerospace Materials and Technology*, 1989(2): 57-58.
- [35] 李金忠, 胡行俊, 高敏芝, 等. SBS在不同地区大气老化(腐蚀)试验[J]. *合成材料老化与应用*, 1994(1): 13-22.
LI Jin-zhong, HU Xing-jun, GAO Min-zhi, et al. Atmospheric Aging (Corrosion) Test of SBS in Different Areas[J]. *Synthetic Materials Aging and Application*, 1994(1): 13-22.
- [36] 黄远红, 张凯, 梅军, 等. 丁基橡胶密封胶材料的老化研究[J]. *润滑与密封*, 2009, 34(7): 44-49.
HUANG Yuan-hong, ZHANG Kai, MEI Jun, et al. The Aging Research of Butyl Rubber Sealing Materials[J]. *Lubrication Engineering*, 2009, 34(7): 44-49.
- [37] 赵云峰, 张继华, 游少雄, 等. 丁腈橡胶/酚醛树脂/受阻酚 AO60 共混阻尼橡胶贮存稳定性研究[J]. *材料工程*, 2010(12): 24-29.
ZHAO Yun-feng, ZHANG Ji-hua, YOU Shao-xiong, et al. Storage Stability of Vulcanized Acrylonitrile-butadiene/Phenolic Resin/Hindered Phenol AO60 Damping Rubbers[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2010(12): 24-29.