

Proekologiczne kompozyty gumowe o obniżonej zawartości cynku

Pro-ecological rubber composites with reduced content of zinc

Magdalena Maciejewska*, Anna Sowińska

Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

Abstrakt

Wyroby gumowe zawierające więcej niż 2,5% związków cynku uznaje się za toksyczne dla ekosystemów wodnych. Opracowano skład proekologicznych kompozytów z kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (NBR) o obniżonej zawartości jonów cynku. W roli aktywatorów wulkanizacji zastosowano acetyloacetonian, glukonian i rycynoleinian cynku, jako alternatywę do ZnO. Aplikacja soli cynku nie miała wpływu na czas i temperaturę wulkanizacji NBR. Uzyskano wulkanizaty o nieznacznie mniejszej gęstości usieciowania i twardości, podwyższonej wytrzymałości na rozciąganie i porównywalnej odporności na starzenie klimatyczne. Zastosowanie soli cynku umożliwiło 10-krotne zmniejszenie ilości jonów cynku w wyrobach gumowych.

Abstract

Rubber products containing more than 2.5% of zinc compounds are classified as toxic to aquatic ecosystems. Therefore, the aim of the research was to develop pro-ecological rubber composites of acrylonitrile-butadiene rubber (NBR) with a reduced content of zinc ions. Acetylacetonate, gluconate and zinc ricinoleate were used as vulcanization activators alternatively to ZnO. Their application had no significant effect on the time and temperature of NBR vulcanization. Vulcanizates with slightly lower crosslink density and hardness, higher tensile strength and comparable resistance to weather aging were obtained. Application of zinc salts enabled a 10-fold reduction in the content of zinc ions in rubber products.

Słowa kluczowe: elastomer, wulkanizacja, aktywator, tlenek cynku, sole cynku;

Keywords: elastomer, vulcanization, activator, zinc oxide, zinc salts;

1. Wstęp

Cynk jest uznawany za najmniej szkodliwy spośród metali, ale również za jeden z najbardziej rozpowszechnionych w przyrodzie. Z biologicznego punktu widzenia jest on składnikiem mineralnym, niezbędnym w odpowiednich dawkach do prawidłowego funkcjonowania dla większości organizmów żywych, nie wykluczając człowieka. Niedobór tego składnika może prowadzić do zaburzeń procesu wzrostu, rozmnażania, bądź do nieprawidłowego funkcjonowania układu odpornościowego. Wyjątek stanowią organizmy wodne, głównie plankton, wykazujące wysoką wrażliwość nawet na niewielkie stężenia cynku w ich ekosystemie. Stąd, zgodnie z obowiązującym rozporządzeniem WE nr 1272/2008 (CLP), tlenek cynku oznakowany został zwrotem zagrożenia H410 – „Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki”. Zalecane środki

* autor korespondencyjny: Magdalena Maciejewska: magdalena.maciejewska@p.lodz.pl

ostrożności opatrzone zaś zwrotem P273 – „Unikać uwolnienia do środowiska” [1]. Obecnie tlenek cynku jest dodawany do większości mieszanek gumowych, przede wszystkim w celu aktywowania działania organicznych przyśpieszaczy wulkanizacji kauczuku. Jest aktywatorem sieciowania kauczuku siarką, bądź donorami siarki. Zwiększa tym samym ilość związanej siarki i efektywność sieciowania [2]. Jako wynik aktywującego działania tlenku cynkowego uzyskuje się skrócenie czasu wulkanizacji mieszanki gumowej oraz polepszenie właściwości fizycznych wulkanizatów. Dodany do mieszanki elastomerowej zmniejsza skurcz wyprasek [3]. Wielofunkcyjna rola tlenku cynku w procesie przyśpieszonej wulkanizacji siarkowej sprawia, iż redukcja ilości ZnO w mieszankach kauczukowych staje się problemem złożonym, którego rozwiązanie wymaga dokładnego prześledzenia mechanizmu wulkanizacji.

Mechanizm wulkanizacji siarkowej, zaproponowany przez Nieuwenhuizena [4] zakłada, iż cząstki siarki i przyśpieszaczy dyfundują wewnątrz elastomeru i adsorbują się na powierzchni tlenku cynku z utworzeniem kompleksów przejściowych, dlatego też o aktywności ZnO w procesie wulkanizacji decyduje: stopień zdyspergowania w elastomerze, wielkość i morfologia cząstek, wielkość i stopień rozwinięcia powierzchni właściwej oraz dostępność jonów cynku do reakcji z siarką i przyśpieszaczem. Możliwości redukcji ilości tlenku cynku w kompozytach elastomerowych można upatrywać w zwiększeniu powierzchni kontaktu między jego cząstkami a pozostałymi składnikami zespołu sieciującego w elastomerze. Szanse takie stwarza zastosowanie nanometrycznego tlenku cynku, o wielkości cząstek poniżej 100 nm i powierzchni właściwej nawet do 110 m²/g. Niestety wysoka energia powierzchniowa nanocząstek [5] jest przyczyną aglomeracji, co zmniejsza aktywność ZnO podczas sieciowania [6]. Uzyskanie jednorodnej dyspersji nanocząstek tlenku cynku w elastomerze stanowi duże wyzwanie technologiczne. Ponadto, należy zaznaczyć, iż w przypadku tlenku cynku część jonów Zn²⁺ jest uwięziona w kryształach i silnie związana ze strukturą krystaliczną, nie może zatem oddziaływać ze składnikami zespołu sieciującego. Szanse na zmniejszenie zawartości cynku w kompozytach elastomerowych stwarza zastosowanie kompleksów jonów cynku z odpowiednimi ligandami chelatującymi, lub organicznych soli cynku o odpowiedniej strukturze, w których dostępność jonów cynku będzie większa niż w kryształach ZnO [7].

Celem badań było zastosowanie organicznych soli i kompleksu cynku tj. acetyloacetonianu, glukonianu i rycynoleinianu cynku, jako aktywatorów wulkanizacji siarkowej NBR, alternatywnie do tlenku cynku i uzyskanie wulkanizatów o obniżonej

zawartości jonów Zn^{2+} . Zbadano wpływ proponowanych aktywatorów wulkanizacji na kinetykę wulkanizacji NBR oraz wybrane właściwości użytkowe wulkanizatów.

2. Materiał i metodyka

2.1. Materiały

Obiekt badań stanowił kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy NBR „Europrene N3960” firmy BAYER C.O., o lepkości Mooney’a ML(1+4)100°C:60, zawierający 39% masowych związanego akrylonitrylu, sieciowany siarką (Siarkopol, Tarnobrzeg) wobec 2-merkaptobenzotiazolu (MBT, Aldrich) jako przyśpieszacza wulkanizacji. Aktywatorem wulkanizacji w mieszance referencyjnej był tlenek cynku o rozmiarach mikrometrycznych i powierzchni właściwej $10 \text{ m}^2/\text{g}$ (ZnO, Aldrich). Alternatywnie do ZnO do aktywowania wulkanizacji użyto organicznych soli cynku tj. glukonianu cynku (GluZn, Merck) i rycynoleinianu cynku (RycZn, Evonik Industries), oraz kompleksu – acetyloacetonianu cynku (AAcZn, Riedel-de Haën). Mieszanki elastomerowe napełniono sadzą piecową N550 (NKTU) w ilości 30 cz. wag.

2.2. Otrzymywanie i charakterystyka kompozytów elastomerowych

Mieszanki elastomerowe, zawierające 2 cz. wag. siarki, 2 cz. wag. MBT oraz odpowiednio 5 cz. wag. ZnO (mieszanka referencyjna) lub 3, 4, bądź 5 cz. wag. organicznej soli lub kompleksu cynku na 100 cz. wag. kauczuku, sporządzone zostały za pomocą walcarki laboratoryjnej o długości walców 330 mm i średnicy 140 mm. Szybkość obrotowa walca przedniego wynosiła 20 obr/min., frykcja 1,1, zaś średnia temperatura walców około 40°C.

Wulkanizację mieszanek elastomerowych przeprowadzono w temperaturze 160°C i pod ciśnieniem 15 MPa z użyciem stalowych form wulkanizacyjnych umieszczonych między półkami prasy hydraulicznej ogrzewanej elektrycznie. Jako przekładkę zapobiegających przywieraniu mieszanki do płyt prasy, użyto folii teflonowej. Próbki wulkanizowano w czasie wyznaczonym na podstawie pomiarów reometrycznych.

Właściwości reometryczne mieszanek oznaczono za pomocą reometru bezrotorowego D-RPA 3000 firmy MonTech, w stałej temperaturze 160°C. Badania przeprowadzone zostały zgodnie z normą PN-ISO 6502: 2007 [8].

Zakres temperatury oraz entalpię wulkanizacji oznaczono metodą różnicowej kalymetrii skaningowej (DSC). Badanie wykonano na kalorymetrze DSC1 firmy Mettler Toledo, umieszczając próbki o masie ok. 9 mg w aluminiowych, hermetycznie zamkniętych

naczynkach kalometrycznych o pojemności 40 µl. Pomiar prowadzono w zakresie temperatury od -100°C do 250°C z szybkością grzania 10°C/min. Aparat uprzednio skalibrowano wykorzystując standardowe wzorce tj. ind, cynk i n-oktan.

Gęstość węzłów w sieci przestrzennej wulkanizatów wyznaczono metodą pęcznienia równowagowego, zgodnie z normą PN-ISO 1817:2001 [9]. Wulkanizaty spęczniono w toluenie przez 48 h, w temperaturze pokojowej. Po upływie tego czasu spęcznione próbki zważono na wadze elektronicznej. Po zważeniu wulkanizaty suszono do stałej masy w suszarce w temperaturze 50°C i po upływie 48h ponownie zważono. Gęstość usieciowania wyznaczona została ze wzoru Flory'ego-Rehnera [10], dla parametru oddziaływań elastomer-rozpuszczalnik określonego wzorem $\chi = 0,3809 + 0,6707V_r$, gdzie V_r oznacza udział objętościowy elastomeru w spęcznionym żelu.

Właściwości mechaniczne wulkanizatów przy rozciąganiu oznaczono zgodnie z normą PN-ISO 37:2007 [11], za pomocą maszyny wytrzymałościowej firmy ZWICK, model 1435, dla próbek w kształcie wiosełek typu w-3. Pomiar twardości przeprowadzono na podstawie normy PN-EN 2430:1999 [12] za pomocą twardościomierza cyfrowego typu Shore'a firmy Zwick z głowicą do pomiaru twardości w skali Shore'a A.

Za pomocą aparatu ATLAS CI 4000 Xenon Arc Weather-Ometer wulkanizaty poddane zostały starzeniu pod wpływem czynników klimatycznych. Pomiar trwał 120 godzin i składał się z dwóch naprzemiennych segmentów, tj. dziennego - czas trwania 102 minuty, promieniowanie 60W/m², 367 kJ, wilgotność 50%, symulacja deszczu, temperatura: black panel 80°C, chamber panel 38°C oraz nocnego - czas trwania 18 minut, promieniowanie 60 W/m², 64 kJ, wilgotność 5%, bez deszczu, temperatura: black panel 80°C, chamber panel 38°C. Po zakończonym procesie starzenia ponownie zbadano właściwości mechaniczne przy rozciąganiu oraz gęstość usieciowania wulkanizatów. Zmianę właściwości mechanicznych próbek na skutek procesu starzenia opisano liczbowo współczynnikiem starzenia AF:

$$AF = \frac{(TS*EB)_{po\ starzeniu}}{(TS*EB)_{przed\ starzeniem}} \quad (1)$$

3. Rezultaty i ich omówienie

3.1. Wpływ aktywatorów na kinetykę i wydajność wulkanizacji NBR

Wpływ rodzaju aktywatora oraz redukcji ilości jonów cynku na przebieg wulkanizacji oceniony został na podstawie pomiaru właściwości reometrycznych mieszanek NBR.

Wyznaczono przyrost momentu obrotowego w trakcie wulkanizacji (ΔG) oraz optymalny czas wulkanizacji mieszanek (t_{95}) (Tabela 1).

Tabela 1. Właściwości reometryczne mieszanek NBR oraz gęstość usieciowania wulkanizatów

Aktywator	Ilość aktywatora, [cz. wag.]	ΔG , [dNm]	t_{95} , [min]	$v_e \cdot 10^{-5}$, [mol/cm ³]
ZnO	5	18,2	42	24,0
AAcZn	3	14,5	41	21,1
	4	13,5	42	19,6
	5	12,8	42	19,4
GluZn	3	17,5	47	21,6
	4	16,9	48	22,5
	5	16,2	49	22,5
RycZn	3	15,2	46	20,6
	4	14,0	41	20,4
	5	13,2	44	19,9

Przyrost momentu reometrycznego w trakcie wulkanizacji jest związany ze stopniem usieciowania elastomeru. Mieszanka referencyjna, zawierająca standardowy aktywator wulkanizacji, czyli tlenek cynku, charakteryzowała się przyrostem momentu reometrycznego około 18 dNm. Zastąpienie ZnO acetyloacetoniem cynku spowodowało zmniejszenie ΔG o 4–5 dNm. Podobny wpływ miało zastosowanie rycynoleininy cynku, jako aktywatora wulkanizacji. Można się, zatem spodziewać nieco mniejszego stopnia usieciowania NBR w przypadku tych dwóch aktywatorów. Natomiast glukonian cynku nie spowodował istotnych zmian przyrostu momentu reometrycznego, zwłaszcza przy zawartości 3 cz. wag. GluZn. Co więcej, przyrost momentu obrotowego w trakcie wulkanizacji badanych mieszanek zmniejszał się nieznacznie ze wzrostem ilości każdej soli lub kompleksu cynku, co może świadczyć o aglomeracji ich cząstek w ośrodku elastomerowym. Zjawisko to zmniejsza powierzchnię kontaktu pomiędzy cząstkami aktywatora wulkanizacji a siarką i przyspieszczem, co powoduje obniżenie wydajności wulkanizacji. Potwierdzeniem tego jest nieco mniejsza gęstość usieciowania wulkanizatów (v_e) zawierających sole lub kompleks cynku, wyznaczona na podstawie pęcznienia równowagowego (Tabela 1). Największą gęstością węzłów sieci spośród wulkanizatów z solami cynku charakteryzował się ten zawierający GluZn. Należy jednak oczekiwać, że te niewielkie różnice gęstości usieciowania w stosunku do wulkanizatu z ZnO nie powinny mieć niekorzystnego wpływu na właściwości mechaniczne wulkanizatów.

Ważnym z ekonomicznego punktu widzenia parametrem wulkanizacji jest optymalny czas tego procesu (Tabela 1). Organiczne sole i kompleks cynku nie miały istotnego wpływu na czas wulkanizacji w porównaniu do mieszanki referencyjnej sieciowanej wobec ZnO. W przypadku AAcZn czas t_{95} jest taki sam, jak dla mieszanki referencyjnej, natomiast dla RycZn i GluZn kilka minut dłuższy, jednak taka różnica nie wpłynie znacząco na opłacalność procesu.

W Tabeli 2 przedstawiono wpływ alternatywnych aktywatorów wulkanizacji mieszanek NBR na temperaturę i entalpię wulkanizacji, a więc efekt cieplny tego procesu wyznaczony metodą DSC.

Tabela 2. Temperatura oraz entalpia wulkanizacji mieszanek NBR

Aktywator	Ilość aktywatora, [cz. wag.]	Temperatura wulkanizacji, [°C]	Entalpia wulkanizacji, [J/g]
ZnO	5	153-241	4,7
AAcZn	4	144-250	2,8
GluZn	4	165-239	12,4
RycZn	4	158-244	6,9

Warto zauważyć, że w przypadku kompleksu cynku AAcZn wulkanizacja NBR rozpoczyna się w temperaturze o kilka stopni niższej niż dla ZnO i przebiega w szerszym zakresie temperatury. Organiczne sole cynku (GluZn, RycZn) powodują natomiast podwyższenie o kilka stopni początkowej temperatury wulkanizacji badanych mieszanek. Wulkanizacja elastomerów jest procesem egzoenergetycznym - przebiega z wydzielaniem ciepła. AAcZn spowodował zmniejszenie entalpii wulkanizacji, co może świadczyć o mniejszej efektywności tego procesu. Odzwierciedleniem tego jest nieco mniejszy (niż dla innych organicznych związków cynku) przyrost momentu reometrycznego mieszanek oraz najmniejsza gęstość usieciowania wulkanizatów. Aplikacja RycZn, a w szczególności GluZn skutkowałą zwiększeniem entalpii wulkanizacji w stosunku do mieszanki referencyjnej.

Biorąc pod uwagę omówione wyniki stwierdza się, że możliwe jest zastąpienie ZnO organicznymi solami lub kompleksem cynku, co przekłada się na znaczącą redukcję ilości jonów Zn^{2+} bez szkodliwego wpływu na kinetykę wulkanizacji mieszanek NBR i aspekt ekonomiczny tego procesu. Należy jednak rozważyć wpływ tych aktywatorów na właściwości użytkowe wulkanizatów.

3.2. Wpływ aktywatorów na właściwości użytkowe wulkanizatów NBR

Zbadano wpływ rodzaju aktywatora wulkanizacji oraz redukcji ilości jonów cynku na właściwości mechaniczne wulkanizatów oraz ich odporność na starzenie klimatyczne. W Tabeli 3 przedstawiono podstawowe właściwości mechaniczne wulkanizatów oraz ich twardość.

Tabela 3. Wytrzymałość na rozciąganie (TS), wydłużenie przy zerwaniu (EB) oraz twardość wulkanizatów NBR

Aktywator	Ilość aktywatora, [cz.wag.]	TS, [MPa]	EB, [%]	Twardość, [°ShA]
ZnO	5	25,0	465	59,9
AAcZn	3	24,9	531	57,7
	4	26,2	554	55,4
	5	25,1	598	55,2
GluZn	3	26,0	507	58,8
	4	26,7	509	58,3
	5	25,2	485	58,4
RycZn	3	25,3	493	55,8
	4	27,4	529	55,5
	5	28,9	552	54,5

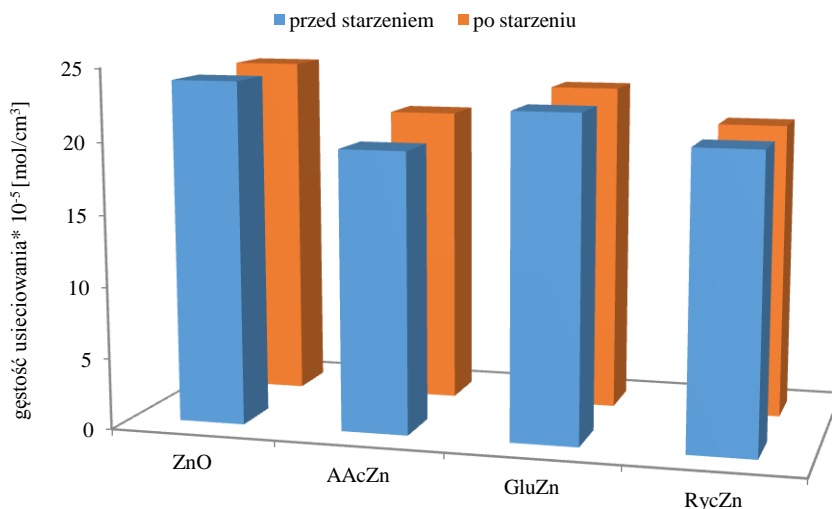
Wulkanizat referencyjny usieciowany wobec ZnO charakteryzuje się wytrzymałością na rozciąganie 25 MPa i wydłużeniem przy zerwaniu 465%. Wulkanizaty zawierające sole lub kompleks cynku wykazują porównywalną lub większą wytrzymałość na rozciąganie w stosunku do referencyjnego i większe wydłużenie przy zerwaniu, wynikające z nieco mniejszej gęstości usieciowania. Największą wytrzymałość na rozciąganie uzyskano dla wulkanizatów z RycZn, szczególnie zawierającego 5 cz. wag. tego związku.

Twardość wulkanizatów z solami i kompleksem cynku mieści się w zakresie 55-59°ShA i jest nieco mniejsza niż wulkanizatu z tlenkiem cynku (60° ShA).

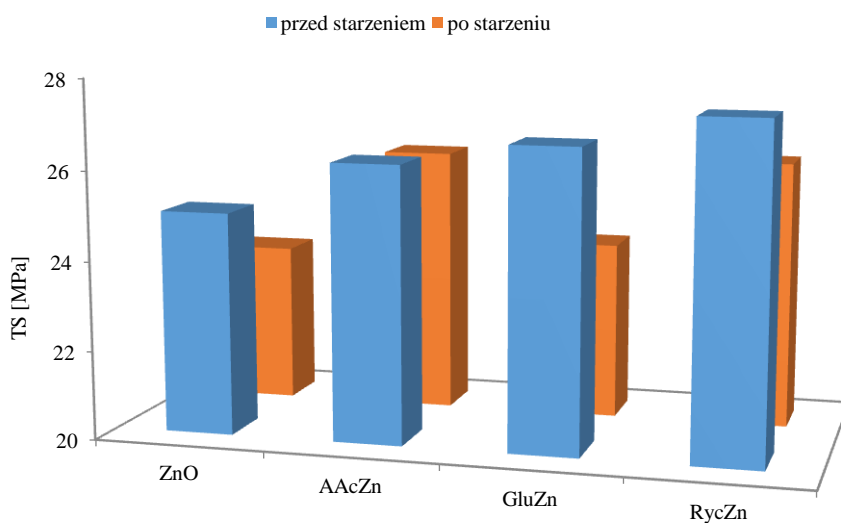
Brak natomiast znaczącego wpływu ilości aktywatora na omówione powyżej właściwości. Można więc wnioskować, że zastąpienie tlenku cynku organicznymi solami lub kompleksem tego metalu oraz redukcja ilości jonów Zn^{2+} nie ma negatywnego wpływu na podstawowe właściwości mechaniczne wulkanizatów NBR.

Ważnym aspektem z punktu widzenia zastosowań wyrobów gumowych jest wpływ proponowanych aktywatorów wulkanizacji na odporność NBR na starzenie klimatyczne. Badane wulkanizaty poddano procesowi przyspieszonego starzenia klimatycznego, po czym ponownie zbadano ich właściwości mechaniczne oraz wyznaczono gęstość usieciowania

i współczynnik starzenia (AF). Wyniki przedstawiono na rysunkach 1-3 i w Tabeli 4.



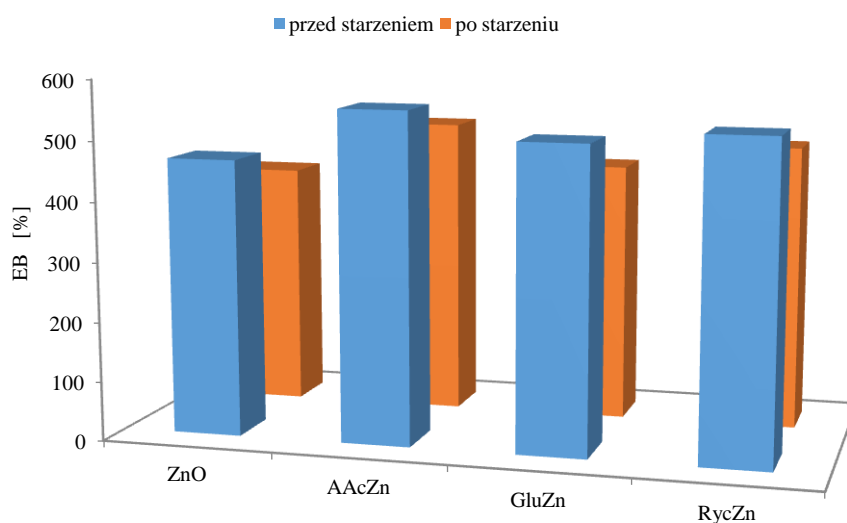
Rys. 1. Wpływ starzenia klimatycznego na gęstość usieciowania wulkanizatów NBR zawierających 4 cz. wag. aktywatora wulkanizacji.



Rys. 2. Wpływ starzenia klimatycznego na wytrzymałość na rozciąganie wulkanizatów NBR zawierających 4 cz. wag. aktywatora wulkanizacji.

Promieniowanie UV, wilgotność oraz podwyższona temperatura, działające w trakcie procesu starzenia, spowodowały nieznaczne zwiększenie gęstości usieciowania wulkanizatu referencyjnego, jak i zawierających organiczne aktywatory wulkanizacji. Zmiany gęstości

usięciowania są najbardziej widoczne dla wulkanizatu z AAcZn.



Rys. 3. Wpływ starzenia klimatycznego na wydłużenie przy zerwaniu wulkanizatów NBR zawierających 4 cz. wag. aktywatora wulkanizacji.

Generalnie uzyskane wulkanizaty wykazują dobrą odporność na starzenie klimatyczne, o czym świadczy wartość współczynnika starzenia AF w zakresie 0,8 - 0,9.

Tabela 4. Współczynnik starzenia (AF) wulkanizatów NBR

Aktywator	Ilość aktywatora, [cz.wag.]	AF, [-]
ZnO	5	0,83
AAcZn	3	0,88
	4	0,90
GluZn	5	0,87
	3	0,75
	4	0,77
RycZn	5	0,78
	3	0,83
	4	0,86
	5	0,85

Konsekwencją procesu starzenia było zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie (Rys. 2) oraz wydłużenia przy zerwaniu wulkanizatów (Rys. 3), czego odzwierciedleniem jest współczynnik starzenia $AF < 1$ (Tabela 4). Należy jednak zauważyć, że wulkanizaty zawierające AAcZn i RycZn charakteryzują się porównywalnym współczynnikiem starzenia w stosunku do referencyjnego, zaś te z GluZn jedynie nieco mniejszym. Nie zaobserwowano

natomiast, aby proponowane alternatywne aktywatory wulkanizacji propagowały proces starzenia NBR pod wpływem warunków atmosferycznych.

4. Wnioski

Organiczny kompleks i sole cynku, takie jak: acetyloacetonian, glukonian i rycynoleinian cynku mogą być z powodzeniem stosowane jako aktywatory wulkanizacji siarkowej NBR, alternatywnie do używanego tradycyjnie tlenku cynku. Aplikacja tych związków pozwala uzyskać proekologiczne wyroby gumowe o zredukowanej zawartości jonów cynku, zgodnie z wymaganiami rozporządzenia Unii Europejskiej w zakresie ochrony środowiska [1]. Wulkanizaty te pomimo zredukowanej o 70 – 90% zawartości jonów Zn^{2+} (Tabela 5), w zależności od zastosowanej soli lub kompleksu cynku, charakteryzują się porównywalnymi właściwościami mechanicznymi, twardością i odpornością na starzenie klimatyczne w stosunku do wulkanizatu usieciowanego wobec ZnO. Ponadto należy podkreślić, że zastosowanie organicznych aktywatorów wulkanizacji oraz znacząca redukcja ilości jonów cynku nie ma negatywnego wpływu na czas i temperaturę wulkanizacji oraz stopień usieciowania NBR.

Tabela 5. Zawartość jonów cynku w mieszankach NBR

Aktywator	Ilość aktywatora w mieszance NBR, [cz. wag.]	Ilość jonów cynku w mieszance NBR, [mmol/100g NBR]
ZnO	5	61,4
AAcZn	5	19,0
GluZn	5	11,0
RycZn	5	7,6
AAcZn	3	11,4
GluZn	3	6,6
RycZn	3	4,5

Literatura

- [1] Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin (Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej, 31.12.2008, L353).
- [2] Heideman G., Datta R. N., Noordermeer J. W. M.: *Activators in accelerated sulfur vulcanization*, Rubber Chemistry and Technology, **77** (3), 2004, str. 512 – 541.
- [3] Coran A.Y.: *Chemistry of the vulcanization and protection of elastomers: A review of the achievements*, Journal of Applied Polymer Science, **87**, 2003, str. 24 – 30.

- [4] Nieuwenhuizen P. J.: *Zinc accelerator complexes: Versatile homogeneous catalysts in sulfur vulcanization*, Applied Catalysis A: General, **207**, 2001, str. 55 – 68.
- [5] Przybyszewska M., Krzywania A., Zaborski M., Szykowska M. I.: *Surface properties of zinc oxide nanoparticles studied by Inverse Gas Chromatography*, Journal of Chromatography A, **1216**, 2009, str. 5284 – 5291.
- [6] Przybyszewska M., Zaborski M.: *Effect of ionic liquids and surfactants on zinc oxide nanoparticle activity in crosslinking of acrylonitrile butadiene elastomer*, Journal of Applied Polymer Science, **116**, 2010, str. 155 – 164.
- [7] Przybyszewska M., Zaborski M., Jakubowski B., Zawadiak J.: *Zinc chelates as new activators for sulphur vulcanization of acrylonitrile-butadiene elastomer*, eXPRESS Polymer Letters, **3** (4), 2009, str. 256 – 266.
- [8] PN-ISO 6502:2007, *Guma - Poradnik stosowania wulkametrów*, 2007.
- [9] PN-ISO 1817:2001, *Guma - Oznaczanie odporności na działanie cieczy*, 2001.
- [10] Flory P. J., Rehner J.: *Statistical mechanics of cross-linked polymer networks. II. Swelling*, Journal of Chemical Physics, **11**, 1943, str. 521 – 526.
- [11] PN-ISO 37:2007, *Guma i kauczuk termoplastyczny - Oznaczanie właściwości wytrzymałościowych przy rozciąganiu*, 2007.
- [12] PN-EN 2430:1999, *Lotnictwo i kosmonautyka - Guma z kauczuku etylenowo - propylenowego (EPM/EPDM) - Twardość 70 IRHD*, 1999.