

Małgorzata PRZYBYŁEK ^{a)}, Mariola MENDRYCKA ^{b)}

^{a)} Uniwersytet Technologiczno-Humanistyczny im. K. Pułaskiego w Radomiu, Wydział Materiałoznawstwa, Technologii i Wzornictwa, ul. Chrobrego 27, 26-600 Radom

^{b)} Uniwersytet Technologiczno – Humanistyczny im. K. Pułaskiego w Radomiu, Wydział Nauk o Zdrowiu i Kultury Fizycznej, ul. Chrobrego 27, 26-600 Radom
e-mail: m.przybylek@uthrad.pl

Badanie odporności kompozytów elastomerowych zawierających glinokrzemiany warstwowe na działanie promieniowania UV i podwyższonej temperatury

Streszczenie: *Celem niniejszego opracowania była ocena wpływu procesów starzenia termooksydacyjnego i fotooksydacyjnego na właściwości mechaniczne nanokompozytów elastomerowych zawierających montmorylonit. Badaniom poddano elastomery o różnej zawartości glinokrzemianów warstwowych typu Nanobent® ZR2 i Closite 30B, wytworzone w oparciu o autorskie zgłoszenie patentowe. Dla kompozytów elastomerów określono wartości wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenie względne przy zerwaniu, moduł Younga, energię potrzebną do zerwania przed i po procesie starzenia oraz współczynniki starzenia termooksydacyjnego i fotooksydacyjnego. Badania wykazały istotny wpływ glinokrzemianów warstwowych na właściwości mechaniczne elastomerów poddanych procesom starzenia. Dodatek nanonapełniacza montmorylonitu (MMT) typu Closite 30B do mieszanek gumowych wpływa na wzrost odporności wulkanizatów na działanie czynników powodujących starzenie.*

Słowa kluczowe: *kompozyty elastomerowe, glinokrzemiany warstwowe, starzenie termooksydacyjne, starzenie fotooksydacyjne*

RESISTANCE TEST OF ELASTOMERIC COMPOSITES CONTAINING LAYERED ALUMINOSILICATES ON UV RADIATION AND ELEVATED TEMPERATURE

Abstract: *The aim of this study was to evaluate the effect of thermooxidative and photooxidative aging proces on the mechanical properties of elastomeric nanocomposites containing montmorillonite. Elastomers with different levels of aluminosilicates of the type Nanobent® ZR2 and Closite 30B were tested, based on author's patent application. For elastomeric composites, tensile strength and elongation at break, Young's modulus, energy required to break before and after aging, and coefficients of thermooxidative and photooxidative aging process were determined. Research has shown the effect of layered aluminosilicates on the mechanical properties of elastomers undergoing aging processes. The addition of montmorillonite (MMT) nanoparticle of the type Closite 30B to rubber blends improves the resistance of vulcanisates to factors inducing aging process.*

Keywords: *elastomer composites, layered aluminosilicates, thermooxidative aging, photooxidative aging*

1. WPROWADZENIE

Materiały elastomerowe znalazły szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu i są stosowane w zmiennych warunkach atmosferycznych, w których ulegają degradacji tracąc przy tym swoje właściwości użytkowe [1-3].

Zmiany jakie zachodzą w tego typu wyrobach powodowane są zarówno przez czynniki chemiczne, fizyczne oraz biologiczne prowadząc do pękania łańcuchów polimerowych a tym samym do zmniejszenia wielkości makrocząstek i długości łańcucha. W efekcie końcowym czynniki te wpływają negatywnie na jakość wyrobów

podczas ich użytkowania przyczyniając się do pogorszenia głównie parametrów wytrzymałościowych [4-6]. Szybkość procesu starzenia materiałów elastomerowych zależy od warunków ich eksploatacji, budowy chemicznej polimeru, rodzaju produktu oraz zastosowania danego wyrobu, np. w przemyśle obuwniczym, samochodowym, militarnym czy kosmicznym [4]. Na czas użytkowania wpływają przede wszystkim wilgotność, podwyższona temperatura, korozja prowadząc do zużycia materiałów i pęknięcia [7]. Rozpatrując wszystkie czynniki środowiskowe, które wpływają destrukcyjnie na jakość materiałów podczas ich eksploatacji, najbardziej destruktywny wpływ ma promieniowanie ultrafioletowe (UVB). Energia zawarta w świetle słonecznym pomimo, że stanowi tylko 5% całkowitej energii promieniowania słonecznego, jest na tyle duża aby wywołać pęknięcie wiązań chemicznych i zainicjować proces niszczenia. Według White J. R. i Turnbull A. [5] proces fotoutleniania przebiega zgodnie z mechanizmem reakcji rodnikowo-łańcuchowej, która jest zapoczątkowana dysocjacją wywołaną absorpcją fotonu o dostatecznie dużej energii przez cząsteczkę polimeru. Drugi mechanizm degradacji materiałów wskazuje na możliwość przebiegu procesów destrukcyjnych pod wpływem wszelkich zanieczyszczeń obecnych w danym produkcie [6].

Opracowując innowacyjne wyroby dąży się do uzyskania jak najdłuższego okresu ich użytkowania. Proces starzenia materiałów w naturalnych warunkach ich eksploatacji zachodzi powoli i w niektórych przypadkach może trwać zbyt długo, żeby można było oszacować jakie zmiany w nim zachodzą, w związku z czym przeprowadza się w warunkach laboratoryjnych, tzw. przyspieszone starzenie. Metoda ta polega na poddawaniu próbek materiałów oddziaływaniu podwyższonej temperatury, promieniowania UV, zwiększonego stężenia gazów, zgodnie z procedurami określonymi w normach. Stosując te czynności prowadzi się do zwiększenia szybkości reakcji degradacji bez zmiany ich mechanizmu [8-10]. Mechanizm degradacji często jest bardzo skomplikowany. W niektórych

przypadkach może być limitowany dyfuzją i nie ma związku tylko z zachodzącymi przemianami chemicznymi [4].

Celem pracy było określenie wpływu podwyższonej temperatury oraz promieniowania UV na jakość nanokompozytów elastomerowych zawierających glinokrzemiany warstwowe. Innowacyjne mieszanki elastomerowe przygotowano w Spółdzielni Pracy Chemiczno – Wytwórczej „Spoiwo” w Radomiu w skali półtechnicznej.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. MATERIAŁ BADAWCZY

Badania przeprowadzono na zwulkanizowanych próbkach nanokompozytów elastomerowych, wytworzonych w oparciu o autorskie zgłoszenie patentowe P.412842 [11], w wyniku wprowadzania napełniacza modyfikowanego, montmorylonitu (MMT) typu Cloisite 30B (BYK-Chemie GmbH, Wesel, Niemcy) oraz Nanobent® ZR2 (Zakłady Górniczo-Metalowe S.A. „Zębiec” k. Starachowic), w postaci dyspersji w plastyfikatorze typu Roflex 50 (PCC Rokita SA, Brzeg Dolny) do kauczuku podczas jego uplastyczniania na walcach laboratoryjnej NT-300 (Zakład Urządzeń Technicznych w Świętochłowicach). Proces wulkanizacji mieszanek gumowych przeprowadzono na prasie wulkanizacyjnej PH-2PW90 ie „N” (Zakład Urządzeń Przemysłowych w Nysie) w temperaturze 150-160°C, pod ciśnieniem 20,27 MPa i w czasie 20 minut, określonym na podstawie właściwości reometrycznych mieszanek zgodnie z normą PN-ISO 3417:1994, w prasie wulkanizacyjnej. Warunki kondycjonowania i czas między wulkanizacją a badaniem materiałów odpowiadał normie PN-81 / C-04200.

Skład mieszanek gumowych podano w tabeli 1. Mieszanek wzorcową (próba 0) uzupełniono o Nanobent® ZR2 w ilości: 1% wag. (próba A), 2% wag. (próba B) i 3% wag. (próba C) oraz o Nanobent Cloisite 30B w ilości: 1% wag. (próba A'), 2% wag. (próba B') i 3% wag. (próba C') w stosunku do kauczuku akrylo- butadienowego.

Tab. 1. Skład mieszanki gumowej

Tab. 1. Composition of rubber compounds

Nazwa surowca	Udział wagowy mieszanki [kg]			
	0	A, A'	B, B'	C, C'
Kauczuk akrylo-butadienowy (Europrene N 2845)			1,200	
Kauczuk naturalny (SVR-3 L)			0,200	
Dyspersja: NanoBent® ZR2 , Cloisite 30B Roflex 50	-	0,012+ 0,040	0,024+ 0,080	0,036+ 0,120
Biel cynkowa			0,150	
Stearyna			0,300	
Roflex 50	0,200	0,160	0,120	0,080
Faktysa brunatna			0,800	
Kreda strąceniowa			0,800	
Wosk			0,030	
Aflux®			0,010	
Przyspieszacz T			0,008	
Przyspieszacz DM			0,020	
Siarka			0,008	

Źródło: opracowanie własne

Nazwy chemiczne surowców wg w/w tabeli:

- Kauczuk akrylo-butadienowy (Europrene N 2845) produkowany przez Versalis S.p.A, San Donato Milanese (MI) – Italy;
- Kauczuk naturalny (SVR-3 L) produkowany przez Dau Tieng Rubber Corporation, Vietnam;
- Nanobent® ZR2- interaktywny krzemian warstwowy- organomontmorylonit (OMMT), jest glinokrzemianem modyfikowanym czwartorzędową solą amoniową;
- Nanobent Cloisite 30B- montmorylonit modyfikowany IV-rzędową solą amoniową (chlorek M-T-2EtOT);
- Roflex 50 – plastyfikator produkowany przez PCC Rokita SA, Brzeg Dolny;
- Biel cynkowa - tlenek cynku (ZnO), stosowana jako aktywator i napełniacz, produkowana przez Huta Będzin, Będzin;
- Stearyna - mieszanka składająca się z kwasu stearynowego i palmitynowego. dodawana jest jako plastyfikator, aktywator przyspiesza-
- czy oraz dyspergator napełniaczy mineralnych, produkowana przez POCH S.A, Gliwice;
- Faktysa brunatna - produkt powstający podczas reakcji nienasyconych olejów roślinnych z siarką, poprawia właściwości dielektryczne i mechaniczne oraz uodparnia na starzenie, produkowana przez Kodrex Sp. z o.o., Gomunice;
- Kreda strąceniowa - stosowana jako napełniacz, produkowana przez POLCALC – Producent Nawozów Wapniowych Sp z o.o., Łódź;
- Wosk (Protector G 35 WP) - środek pomocniczy dodawany do mieszanki w celu polepszenia właściwości przetwórczych materiału, produkowany przez Paramelt BV Costerstraat, Heerhugowaard, Netherlands;
- Aflux®-plastyfikator produkowany przez RADKA Polska Sp. z o.o., Miękinia – Błonie;
- Przyspieszacz T- dwusiarczek tetrametylotiuramu produkowany przez RADKA Polska Sp. z o.o., Miękinia – Błonie;

- Przyspieszacz DM- dwusiarczek dwubenzotiazolu produkowany przez RADKA Polska Sp. z o.o., Miękinia – Błonie;
- Siarka - substancja sieciująca, produkowana przez Siarkopol w Tarnobrzegu.

2.2. METODYKA BADAŃ

Badanie odporności tworzyw elastomerowych na przyspieszone starzenie w warunkach laboratoryjnych

1. Termostarzenie prowadzono w suszarce laboratoryjnej „Mera” firmy LUMEL S.A, o temperaturze 70°C, przez 168h, metodą A, zgodnie z normą PN-ISO 188:2000.
2. Fotooksydacyjne starzenie prowadzono, promieniami UV za pomocą lampy UV typ NBVI5 (umieszczonej równolegle w odległości 0,5m do powierzchni zajmowanej przez próbki) o mocy promieniowania 4,5W, padającego prostopadłe na powierzchnię 0,5 m², przez 168h.

2.2.3. BADANIE WYTRZYMAŁOŚCI ELASTOMERÓW NA ROZCIĄGANIE PRZED I PO PROCESIE STARZENIA

Badanie wytrzymałości na rozciąganie wykonano zgodnie z normą PN-ISO 37:2007 na urządzeniu typu INSTRON 5566, wyposażonym w program komputerowy MERLIN. Próbki w kształcie wiósełek typu I umieszczono w szczękach aparatu o rozstawie 50 mm i poddano roz-

ciąganiu przed (5 próbek) i po procesie starzenia (5 próbek- termo starzenie; 5 próbek fotostarzenie) z prędkością 200 mm/min, określając:

1. naprężenie przy zerwaniu σ , [MPa],
2. moduł Younga E, [MPa],
3. wydłużenie względne przy zerwaniu ε , [%],
4. energię zerwania U [kJ/m²].

Na podstawie uzyskanych średnich wartości badanych wskaźników wyznaczono współczynniki starzenia (1) [11]:

$$x = \frac{x_a - x_0}{x_0} \times 100 \quad (1)$$

gdzie:

x - zmiana właściwości mierzonej [%]

x_0 - wartość właściwości mierzonej przed starzeniem

x_a - wartość właściwości mierzonej po starzeniu.

3. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

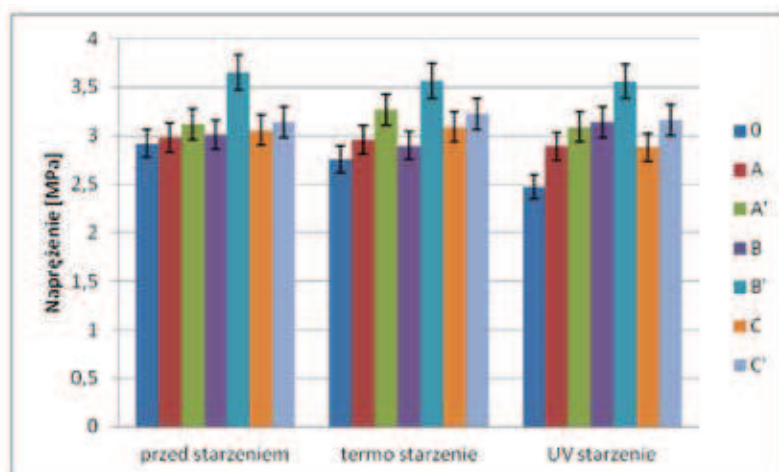
Na rysunkach 1-4 przedstawiono właściwości mechaniczne badanych kompozytów elastomerów przed i po procesie starzenia, zaś w tabeli 2 zamieszczono wartości współczynnika starzenia termicznego (x_{term}) i fotooksydacyjnego (x_{uv})- obliczone wg równania (1), dla średnich wartości, mierzonych wskaźników. Współczynnik starzenia jest liczbową miarą odporności wulkanizatów na starzenie, określany jako zmiana energii deformacji materiału w wyniku starzenia. Wartość współczynnika bliska jedności, świadczy o odporności materiałów na procesy starzenia.

Tab. 2. Współczynniki starzenia wulkanizatów dla mierzonych właściwości

Tab. 2. Aging factors for vulcanizates for measured properties

L.p	x_{uv} [%]				x_{term} [%]			
	σ	ε	E	U	σ	ε	E	U
0	15,39	17,35	-2,28	25,14	5,70	26,03	-27,56	27,97
A	3,13	9,85	-7,59	9,07	0,89	20,20	-24,31	20,71
A'	1,07	9,76	-9,74	7,79	-4,70	18,29	-28,05	15,14
B	9,20	15,52	-7,52	19,83	3,44	29,22	-36,41	31,02
B'	2,47	2,00	0,52	-0,31	2,01	17,20	-18,48	15,84
C	6,09	7,98	-2,02	10,56	-0,98	20,66	-27,02	19,08
C'	-0,74	2,20	-3,07	9,44	-2,97	21,39	-31,08	24,17

Źródło: opracowanie własne



Rys. 1. Wartości naprężeń (σ) przy zerwaniu dla wulkanizatów przed i po procesie starzenia w zależności od zawartości nanocząsteczek

Fig. 1. Stress values (σ) at break for vulcanizates before and after aging process according to the content of nanoparticles

Źródło: opracowanie własne

Na rysunku 1 przedstawiono wyniki dotyczące wartości naprężenia rozciągającego, działającego na wulkanizaty, przed i po procesie starzenia.

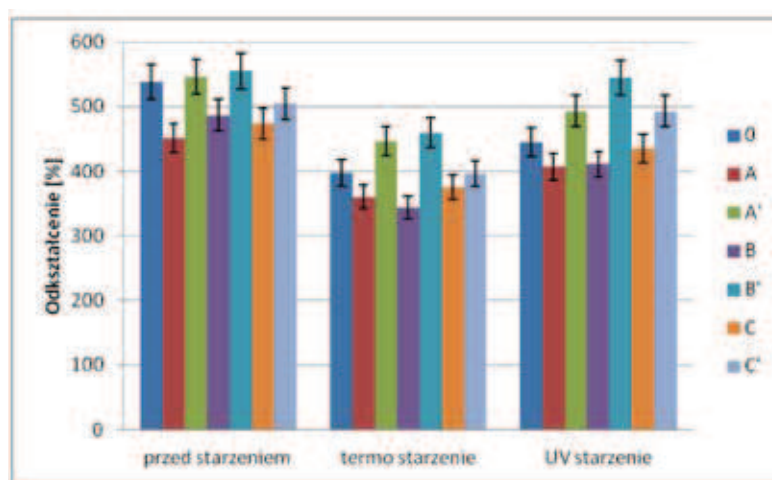
Dane dotyczące wytrzymałości na rozciąganie przed i po procesie starzenia wykazały, że próbki zawierające w swym składzie nanocząsteczki typu Cloisite 30B i Nanobent® ZR2 charakteryzują się większą odpornością na rozciąganie w wyniku działania promieni UV i podwyższonej temperatury w porównaniu z mieszanką wzorcową. Współczynnik starzenia dla próby referencyjnej (Tab. 2) wynosił 15% w przypadku starzenia fotoooksydacyjnego, co wskazuje na pogorszenie pierwotnych właściwości wytrzymałościowych gumy, natomiast 5,7% dla termostarzenia. Dla mieszanki A', poddanej działaniu podwyższonej temperatury, zawierającej w swym składzie nanocząsteczki typu Cloisite 30B w ilości 1% wag. odnotowano wyraźny wzrost wytrzymałości w stosunku do próby nie objętej starzeniem (współczynnik starzenia wynosił - 4,7%). Podobnie działanie światła UV skutkowało wzrostem naprężenia rozciągającego dla mieszanki C' zawierającej w swym składzie nanocząsteczki typu Cloisite 30B w ilości 3% wag., gdzie wskaźnik starzenia fotoooksydacyjnego osiągnął wartość -0,74%. Na

podstawie uzyskanych rezultatów badań (Tab. 2, Rys. 1) można więc stwierdzić, że zastosowanie nanocząsteczek poprawia właściwości wytrzymałościowe gumy narażonej na proces starzenia, zabezpieczając ją przed degradacją łańcuchów oraz zmianą struktury w wyniku przemian chemicznych i fizycznych zachodzących w materiale [12]. Rodzaj i ilość napełniaczy to jeden z czynników, który decyduje o szybkości starzenia się gumy [13], dlatego obecność grup funkcyjnych na zmodyfikowanej powierzchni płytek MMT, jako nanonapełniacz, może tworzyć dodatkowe więzy i oddziaływania między powierzchnią cząstek glinokrzemianu i matrycą gumy. Należy jednak zaznaczyć, że w niektórych przypadkach w pierwszej fazie degradacji czynnik degradujący wpływa na poprawę pewnych właściwości materiału, zwłaszcza wytrzymałości mechanicznej. Odbywa się to przez dodatkowe usieciowanie struktury tworzywa pod wpływem, na przykład, ciepła lub promieni UV. Dopiero w późniejszej fazie dają o sobie znać inne procesy, np. nadmierne usieciowanie lub zmniejszanie masy cząsteczkowej, co powoduje, że badane własności ulegają pogorszeniu [12].

Maciejewska i wsp. [14] prowadzili badania odporności na starzenie kompozytów elastomerycznych zawierających ciecze jonowe. Autorzy

powyższego opracowania zaobserwowali, że dodatek tych cieczy, a szczególnie heksafluorofosforanów powoduje w niewielkim stopniu zwiększenie odporności wulkanizatów na proces starzenia pod wpływem działania promieniowania UV dzięki zwiększeniu gęstości usieciowania kompozytu [14]. Opracowywanie innowacyjnych technologii wprowadzania nanonapełniaczy do elastomerów w celu poprawienia właściwo-

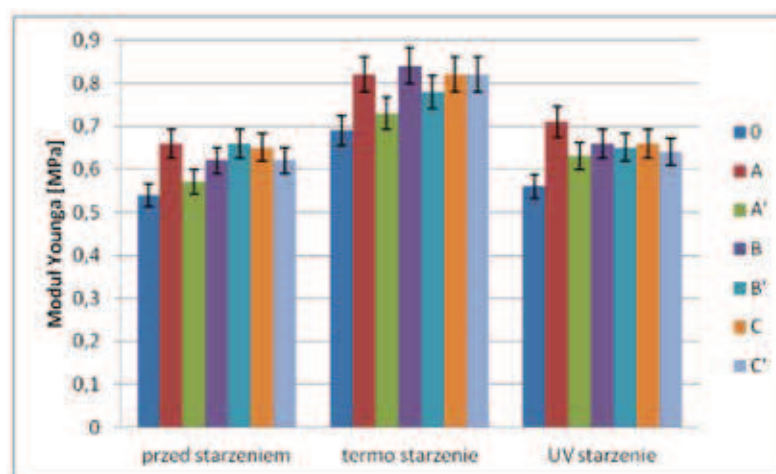
ści wytrzymałościowych, podczas użytkowania wyrobów gumowych, jest nadal wielkim wyzwaniem dla naukowców. Z tego względu poszukuje się nowych metod wytworzenia jednorodnej dyspersji, nie ulegającej aglomeracji, cząstek napełniacza w ośrodku elastomerowym, co skutkuje wzmocnieniem materiału dzięki efektywnym oddziaływaniom elastomer/napełniacz oraz dobrą adhezją międzyfazową [15].



Rys. 2. Wartości odkształcenia (ϵ) elastomerów przed i po procesie starzenia w zależności od zawartości nanocząstek

Fig. 2. Deformation values (ϵ) of elastomers before and after the aging process depending on the content of nanoparticles

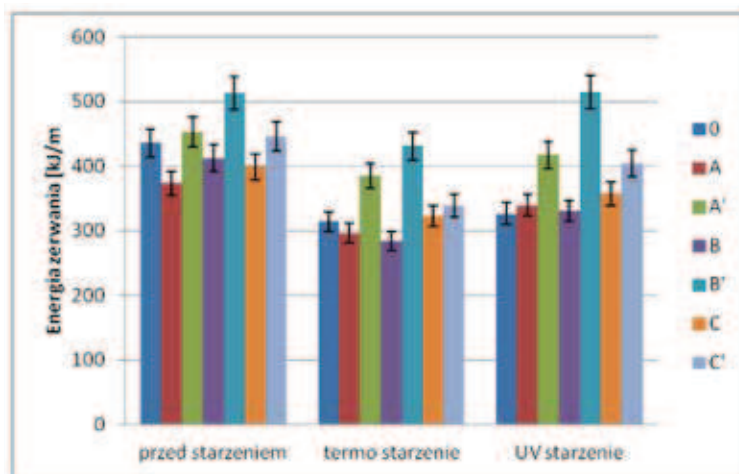
Źródło: opracowanie własne



Rys. 3. Zależności energii zerwania (U) przed i po procesie starzenia w zależności od zawartości nanocząstek

Fig. 3. The dependence of breaking energy (U) before and after the aging process depending on the content of nanoparticles

Źródło: opracowanie własne



Rys. 4. Wpływ czynników powodujących starzenie na moduł Younga (E) w elastomerach o różnej zawartości nanocząstek

Fig. 4. Impact factors causing aging on the Young's modulus (E) in elastomers containing different amounts of nanoparticles

Źródło: opracowanie własne

Podwyższona temperatura przyczyniła się do wzrostu sztywności badanych wulkanizatów, a w konsekwencji do zmniejszenia wydłużenia przy zerwaniu (Rys. 2). Największe zmiany wykazała kompozycja wzorcowa oraz nanoelastomer zawierający 2% wag. Nanobentenu ZR2, gdzie współczynnik starzenia termicznego dla mieszanki referencyjnej wynosił 26%, a dla próbki z Nanobentem ZR2 29%. Współczynnik starzenia fotooksydacyjnego (Tab. 2) dla wulkanizatów zawierających nanocząsteczki typu Cloisite 30B w ilości 2% wag. i 3% osiągnął najniższe wartości i wynosił ok. 2%.

Na podstawie rysunku 3 widoczne jest, że zapotrzebowanie na energię potrzebną do zerwania elastomerów po procesie starzenia maleje. Jednakże wyjątek stanowi próba B' zawierająca w swym składzie 2% nanocząstek typu Cloisite 30B, dla której wskaźnik fotostarzenia osiągnął wartość -0,31. Największy spadek wartości wskaźnika, podobnie jak w przypadku odkształcenia względnego, zaobserwowano dla mieszanki referencyjnej oraz mieszanki z dodatkiem 2% wag. Nanobentenu ZR2.

Na rysunku 4 przedstawiono wyniki dotyczące wartości modułu Younga badanych kompozytów elastomerowych przed i po procesie starzenia.

Skutkiem działania podwyższonej temperatury był zdecydowany wzrost wartości współczynnika sprężystości podłużnej dla wszystkich mieszanek (Rys. 4), co wskazuje na większą sztywność wulkanizatów. W przypadku fotooksydacyjnego starzenia różnice te są zdecydowanie mniej widoczne, a dane prezentowane na wykresie potwierdzają, że promienie UV nie wpływają w znaczny sposób na wartość wskaźnika modułu Younga badanych kompozytów elastomerowych.

Z przeglądu literatury wynika, że celowym jest prowadzenie badań nad modyfikacją elastomerów w celu poprawienia ich właściwości wytrzymałościowych i zwiększenia odporności na działanie różnych czynników fizycznych, chemicznych oraz biologicznych w trakcie ich eksploatacji. Zaborski i wsp. [16] dokonali oceny skuteczności poprawy parametrów wytrzymałościowych kompozytów elastomerowych stosując silseskwiksany (POSS) w charakterze napełniaczy lub modyfikatorów. Związki te zastosowano do kauczuku metylwinylosilikonowego (MVQ) oraz uwodornionego butadienowo-akrylonitrylowego (HNBR). Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że odpowiednio zmodyfikowane silseskwiksany ograniczają działanie czynników

starzeniowych. Dodatki te mogą brać udział w sieciowaniu kauczuków przyczyniając się do zwiększenia wytrzymałości mechanicznych oraz korzystnie wpływać na właściwości barierowe wobec tlenu [16].

4. PODSUMOWANIE

Otrzymane rezultaty badań pozwoliły na oszacowanie względnej odporności wytworzonych nanokompozytów elastomerowych na pogorszenie się ich właściwości wraz z upływem czasu. Na podstawie przeprowadzonej analizy badań stwierdzono, że dodatek glinokrzemianów warstwowych typu Cloisite 30B zwiększa odporność otrzymanych materiałów na działanie światła UV i podwyższonej temperatury, w stosunku do próby referencyjnej. Otrzymane rezultaty badań pozwoliły na dokonanie szacunkowej oceny względnej odporności wytworzonych nanokompozytów elastomerowych na pogorszenie się ich właściwości wraz z upływem czasu.

Przedstawione badania mają charakter poznawczy w zakresie zrozumienia istoty procesów starzeniowych oraz stanowią niezbędny element prac nad opracowywaniem i wdrożeniem do eksploatacji nowych materiałów. Prowadzenie kompleksowych badań procesów fotostarzenia i termostarzenia pozwoli na określenie możliwości użytkowania wyrobów wytworzonych z badanych materiałów w warunkach potencjalnego obszaru ich zastosowań.

BIBLIOGRAFIA

1. Lewandowski M., Kleps T., Piaskiewicz M.: *Prognozowanie czasu eksploatacji kompozytów elastomerowych NBR i HNBR*. Przemysł Chemiczny 2012, vol. 91, nr 8, s. 1591–1595.
2. Gillen K.T., Bernstein R., Celina M.: *Challenges of accelerated aging techniques for elastomer lifetime predictions*. Rubber Chemistry and Technology 2015, vol. 88, No.1, p. 1–27.
3. Käser F., Roduit B.: *Prediction of the ageing of rubber using the chemiluminescence approach and isoconversional kinetics*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 2008, vol. 93, No.1, p. 231–237.
4. Lewandowski M., Pawłowska U.: *Przewidywanie okresu trwałości elastomerów. Cz. I. Degradacja elastomerów i przewidywanie czasu życia*, Elastomery 2016, vol. 2, nr 20, s. 24–30.
5. White J. R., Turnbull A.: *Weathering of polymers: Mechanisms of degradation and stabilization, testing strategies and modelling*. Journal Polymer Materials Science 1994, vol. 29, p. 584–613.
6. Singh B., Sharma N.: *Mechanistic implications of plastic degradation*. Polymer Degradation and Stability 2008, vol. 93, p. 561–584.
7. Le Saux V., Le Gac P.Y., Marco Y. and al.: *Limits in the validity of Arrhenius predictions for field ageing of a silica filled polychloroprene in a marine environment*. Polymer Degradation and Stability 2014, vol. 99, p. 254–261.
8. Singh H.K.: *Lifetime prediction and durability of elastomeric seals for fuel cell applications*, praca doktorska, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg 2009.
9. Jachowicz T., Sikora R.: *Metody prognozowania zmian właściwości wytworów z tworzyw polimerowych*. Polimery 2006, vol. 51, nr 3, s. 177–185.
10. Norma ISO 11346:2014.
11. Przybyłek M., Kostrzewa M., Mendrycka M. i inni: *Sposób wytwarzania nanokompozytów elastomerowych*. UTH w Radomiu, Wydział Materiałoznawstwa, Technologii i Wzornictwa, zgłoszenie patentowe nr.412842. Zgł. 25.06.2015.
12. Włoch M., Dąbrowski K., Ostaszewska U., Datta J.: *Przeciwutleniacze stosowane w produkcji wyrobów gumowych, Część I. Procesy starzenia gumy i obecnie stosowane przeciwutleniacze – przegląd, korzyści i zagrożenia*. Elastomery 2017, vol. 21, nr 1, s. 3–11.
13. Rojek M.: *Metodologia badań diagnostycznych warstwowych materiałów kompozytowych o podstawie polimerowej*. Open Access Library 2011, Vol.2, s.27.
14. Maciejewska M., Krzywania-Kaliszewska A., Zaboriski M.: *Kompozyty elastomerowe zawierające ciecze jonowe*. Polimery 2015, vol. 60, nr 7–8, s. 501–507.
15. Sabu T., Ranimol S.: *Rubber nanocomposites. Preparation, properties and applications*. JohnWiley&Sons, Singapore 2010, s. 8–9.
16. Zaboriski M., Strąkowska A., Kosmalska A. i inni: *Związki POSS jako modyfikatory i dodatki do kompozytów elastomerowych*. Polimery 2013, vol. 58, nr 10, s. 772–782.

Data wpłynięcia artykułu do redakcji: 18-05-2017

Data akceptacji publikacji do druku: 20-06-2017