

Michał Lewandowski*¹, Urszula Pawłowska*

Przewidywanie okresu trwałości elastomerów Cz. I. Degradacja elastomerów i przewidywanie czasu życia

Opisano czynniki wpływające na zmiany właściwości fizycznych elastomerów podczas ich przechowywania i eksploatacji. Zdefiniowano okres trwałości elastomerów i pojęcia z nim związane – czas życia, czas przechowywania, czas serwisowania, podano również szacunkowy czas i zalecane warunki przechowywania produktów elastomerowych. Opisano metody przewidywania czasu życia elastomerów przy użyciu przyspieszonego starzenia cieplnego: metodę Arrheniusa, metodę superpozycji czas–temperatura i metodę Williamsa–Landela–Ferry'ego (WLF).

Słowa kluczowe: trwałość elastomerów, degradacja elastomerów, czas życia, czas przechowywania, czas serwisowania, metoda Arrheniusa, metoda superpozycji czas–temperatura, metoda Williamsa–Landela–Ferry'ego (WLF).

Prediction of stability of elastomers Part I. Degradation of elastomers and prediction of lifetime

Factors affecting changes of physical properties of elastomers during storage and exploitation were described. A stability of elastomers and notions associated with it were defined – lifetime, storage life, service life. Estimated time and recommended conditions of storage of elastomeric products were also given. Methods of predicting the lifetime of elastomers using accelerated heat ageing: Arrhenius approach, time–temperature superposition, Williams–Landel–Ferry approach (WLF) were described.

Key words: stability of elastomers, degradation of elastomers, lifetime, storage life, service life, Arrhenius approach, time–temperature superposition, Williams–Landel–Ferry approach (WLF).

1. Wstęp

Elastomery są uważane za materiały o długim okresie trwałości – okres przechowywania w odpowiednich warunkach (temperatura poniżej 25 °C, brak dostępu wilgoci, światła, tlenu, ozonu, substancji chemicznych, położenie zapobiegające deformacjom) wynosi 3–25 lat, w zależności od rodzaju kauczuku [1, 2]. Jednak dokładne prognozowanie okresu trwałości w warunkach użytkowania, tzw. czasu życia (ang. *lifetime*) jest bar-

dzo istotne ze względów bezpieczeństwa, szczególnie w przypadku elastomerowych materiałów konstrukcyjnych [3]. Zmiany zachodzące w elastomerach mogą być spowodowane zarówno czynnikami chemicznymi (degradacja chemiczna), jak i fizycznymi (degradacja fizyczna). Na właściwości fizyczne podczas starzenia mogą wpływać różne czynniki [4]:

- budowa chemiczna kauczuku;
- zawartość kauczuku w mieszance;
- skład chemiczny mieszanki;
- struktura sieci wewnętrznej;

Mgr inż. Michał Lewandowski w 1998 roku ukończył studia na Wydziale Materiałoznawstwa i Technologii Obuwia Politechniki Radomskiej. Jest asystentem i kierownikiem Zespołu Badania Właściwości Fizycznych oraz Zastępcą Kierownika w Laboratorium Badawczym „LABGUM” Instytutu Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników Oddział Elastomerów i Technologii Gumi w Piastowie. Specjalność – fizykochemia polimerów.



¹ Autor do korespondencji:
e-mail: m.lewandowski@impib.pl

- stopień usieciowania;
- naprężenia;
- warunki eksploatacji (temperatura, ciśnienie, wilgotność);
- czynniki chemiczne lub mechaniczne.

Do przewidywania okresu trwałości elastomerów stosuje się badania przyspieszonego starzenia w warunkach bardziej agresywnych niż przewidywane warunki eksploatacji (wyższa temperatura, większa zawartość tlenu i/lub ozonu w atmosferze) [4–9].

W przypadku zmian właściwości fizycznych spowodowanych degradacją chemiczną okres trwałości elastomerów można przewidywać metodą Arrheniusa [4–8, 10–18]. Metoda ta jednak nie nadaje się do przewidywania okresu trwałości elastomerów ulegających degradacji fizycznej lub fizyczno-chemicznej [8, 11]. W takim przypadku można stosować metodę Williamsa-Landela-Ferry'ego (WLF), która pozwala przewidywać zmiany właściwości lepkosprężystych (pełzanie, relaksację) [5, 6, 14–16, 19].

2. Trwałość elastomerów

Czas życia (*lifetime*) definiuje się jako czas eksploatacji, po upływie którego materiał osiągnie progową wartość (zwykle 50% wartości wyjściowej) badanej wielkości w temperaturze użytkowania [5]. W przypadku metody Arrheniusa wartość tą wyznacza się, ekstrapolując zależność liniową do temperatury użytkowania [4, 5, 14, 20].

Tabela 1. Czas przechowywania produktów wykonanych z różnych kauczuków [1, 2]

Table 1. Shelf life of products made of different rubbers [1, 2]

| Kauczuk | Oznaczenie | Czas przechowywania (lata) | |
|---------------------------------------|------------|----------------------------|--------|
| | | wg [1] | wg [2] |
| Butylowo-akrylonitrylowy | NBR | < 15 | 15 |
| Chloroprenowy | CR | < 15 | 5–15 |
| Fluorowy | FKM | > 20 | 25 |
| Butylowy | IIR | > 20 | 25 |
| Kopolimer etylenu i propylenu | EPM | > 20 | 25 |
| Terpolimer etylenu, propylenu i dienu | EPDM | > 20 | 25 |
| Silikonowy | Q | > 20 | 25 |
| Butadienowo-styrenowy | SBR | < 3 | 3 |
| Poliuretan | PU | < 5 | 2–5 |
| Naturalny | NR | < 3 | |

W literaturze można również znaleźć określenia [1, 2, 21]:

- czas przechowywania (*storage life*, *shelf life*), czyli maksymalny okres od dnia usieciowania do dnia instalowania (pierwszego użycia produktu);

- czas serwisowania (*service life*), czyli oczekiwany czas życia lub akceptowalny okres użytkowania (gwarancji producenta).

Czas przechowywania zależy od warunków, w jakich produkt jest przechowywany oraz od rodzaju elastomeru i rodzaju produktu (uszczelki, części urządzeń, opony), a także zastosowań (kosmiczne, militarne, samochodowe, hydrauliczne itd.). Czas przechowywania produktów wykonanych z różnych kauczuków podano w Tabeli 1 [1, 2].

Na czas serwisowania wpływają przede wszystkim podwyższona temperatura, korozja, zużycie i pękanie.

3. Degradacja elastomerów

Wraz z upływem czasu właściwości fizyczne produktów elastomerowych ulegają różnym zmianom, w których wyniku produkty te mogą stać się bezużyteczne z powodu nadmiernego twardnienia, mięknięcia, pęknięcia lub innych uszkodzeń powierzchniowych. Zmiany właściwości fizycznych mogą być spowodowane różnymi czynnikami obecnymi w środowisku [4, 21], jak:

- tlen,
- ozon,
- światło,
- podwyższona temperatura,
- wilgotność,
- oleje,
- woda i inne rozpuszczalniki.

Mogą być też spowodowane naprężeniami statycznymi i dynamicznymi [4]. Zmiany te można częściowo ograniczyć, przechowując produkty w odpowiednich warunkach [2, 21]:

- temperatura poniżej 38 °C (korzystnie 4–27 °C);
- wilgotność – poniżej 75% (w przypadku poliuretanów 65%);
- światło – zabezpieczenie przed działaniem światła, głównie przed bezpośrednim działaniem światła słonecznego lub intensywnego światła sztucznego, zwłaszcza emitującego ultrafiolet;
- promieniowanie – produkty powinny być zabezpieczone przed źródłami promieniowania jonizującego, które mogłyby powodować ich uszkodzenia;
- ozon – w miejscu przechowywania nie powinno być urządzeń będących potencjalnym źródłem ozonu (np. urządzeń elektrycznych pod wysokim napięciem, świetlówek, kserokopiarek), a także gazów palnych oraz par związków organicznych;
- naprężenia – produkty końcowe powinny być wolne od naprężeń, które mogą powodować odkształcenia;
- substancje chemiczne – produkty elastomerowe powinny być zabezpieczone przed kontaktem z cieczami (benzyna, tłuszcze, kwasy, środki czyszczące), metalami (niektóre metale, np. miedź, mangan i żelazo mają szkodliwy wpływ na elastomery), talkiem (tylko minimalne ilości talku powinny być stosowane w celu zapobiegania przywieraniu) oraz innymi elastomerami (produkty powinny być indywidualnie opakowane).

Zmiany właściwości fizycznych zależą także od struktury usieciowanego elastomeru, związanej z budową chemiczną kauczuku oraz sieci kompozytu.

Z wymienionych czynników wpływających na pogorszenie właściwości elastomerów największe znaczenie mają tlen, ozon i podwyższona temperatura. Jest to tzw. starzenie cieplno-tlenowe i ozonowe [4, 9, 11].

4. Przyspieszone starzenie

Starzenie materiału w warunkach eksploatacji może trwać bardzo długo, zanim będą widoczne zmiany, dlatego przyspiesza się degradację [6, 7, 22]. Przyspieszone starzenie polega na zwiększeniu szybkości reakcji degradacji bez zmiany mechanizmu reakcji [5]. Zazwyczaj stosuje się podwyższenie temperatury, zwiększenie stężeń gazów.

Badania przeprowadza się w [5, 20]:

- komorach klimatycznych z wymuszonym obiegiem powietrza;
- komorach klimatycznych z laminarnym obiegiem powietrza.

Próbki, w postaci znormalizowanych kształtek dostosowanych do odpowiednich badań, są mocowane (podwieszane) w komorze klimatycznej w taki sposób, aby nie stykały się ze sobą. Po wyjęciu z komory próbki są kondycjonowane przez ok. 0,5 h. Temperatura pracy zależy od zakresu temperatury, w jakim będzie eksploatowana guma, oraz od rodzaju kauczuku zastosowanego w mieszance.

Starzenie ozonowe przeprowadza się w komorze ozonowej, w której jest utrzymywane ustalone stężenie ozonu. Guma jest badana przy ustalonej początkowej wartości naprężenia, najczęściej 20%. Starzenie ozonowe prowadzi się zazwyczaj przez 72 h przy stężeniu ozonu równym 50 pphm (*parts per hundred millions*). Badanie odporności na działanie ozonu polega na sprawdzeniu, czy na powierzchni naprężonej gumy pojawiają się spękania.

5. Metody przewidywania czasu życia elastomerów

Do przewidywania czasu życia elastomerów stosuje się różne metody. Zazwyczaj stosuje się przyspieszone starzenie w różnych warunkach i na podstawie zmian właściwości fizycznych w czasie przewiduje się czas życia [12]. Należy określić warunki, w jakich produkt będzie użytkowany, a następnie do starzenia wybiera się kilka wartości podwyższonej temperatury. Szybkość reakcji chemicznych zazwyczaj wzrasta wraz ze wzrostem temperatury. W wyniku ekspozycji próbek materiału na działanie podwyższonej temperatury można określić zależność między szybkością reakcji degradacji a temperaturą. W wyniku ekstrapolacji można oszacować dla danej temperatury stopień degradacji po określonym czasie lub czas potrzebny do osiągnię-

cia określonego stopnia degradacji [5]. Aby ekstrapolacja była możliwie dokładna, a stosowanie produktu bezpieczne, muszą być spełnione dwa warunki przyspieszonego starzenia [5, 7]:

- czas ekspozycji powinien być stosunkowo długi, aby skrócić czas ekstrapolacji;
- badany zakres temperatury powinien być na tyle szeroki, aby można było zaobserwować zjawiska, których nie można opisać za pomocą metody Arrheniusa.

5.1. Metoda Arrheniusa

Miarą stopnia degradacji elastomerów jest pogorszenie właściwości wulkanizatów. W zależności od temperatury szybkość pogarszania się tych właściwości, czyli szybkość reakcji degradacji, jest różna. Wzrost temperatury zazwyczaj powoduje zwiększenie szybkości reakcji, co wiąże się ze wzrostem stałych szybkości reakcji (k). Zależność między stałą szybkości reakcji a temperaturą opisuje równanie Arrheniusa:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1)$$

znane najczęściej w postaci zlogarytmowanej:

$$\ln k(T) = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (2)$$

gdzie: $k(T)$ – stała szybkości reakcji, min^{-1} ; A – współczynnik reakcji, min^{-1} ; E_a – energia aktywacji, J/mol ; R – stała gazowa, $8,314 \text{ J/mol K}$; T – temperatura, K .

Zmianę szybkości reakcji chemicznej można także opisać zależnością:

$$F(x) = k(T)t \quad (3)$$

gdzie: $F(x)$ – funkcja stanu reakcji x ; t – czas reakcji, min .

Z powodu różnych stałych szybkości reakcji k_i w różnej temperaturze T_i tę samą wartość progową reakcji x_a można osiągnąć po upływie różnych wartości czasu reakcji t_i (Rys. 1):

$$F(x) = k_i(T_i)t_i \quad (4)$$

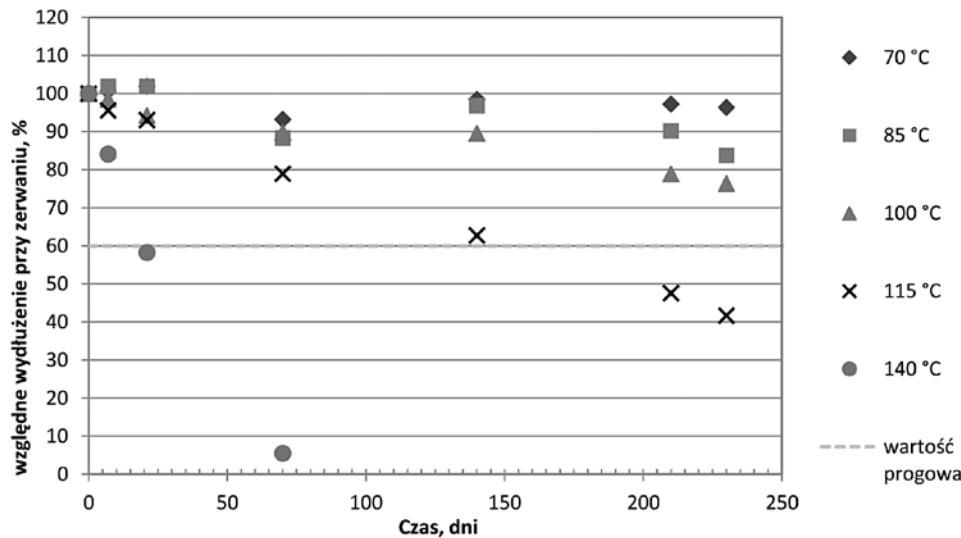
Podstawiając równanie (2) do (4), otrzymujemy zależność w postaci logarytmicznej ze stałą B :

$$\ln t_i = \frac{E_a}{RT} + B \quad (5)$$

Wykres $\ln t$ w zależności od odwrotności temperatury jest linią prostą i jest znany jako graficzna postać równania Arrheniusa (Rys. 2) [3, 4, 6–8, 10–14, 16, 17, 19].

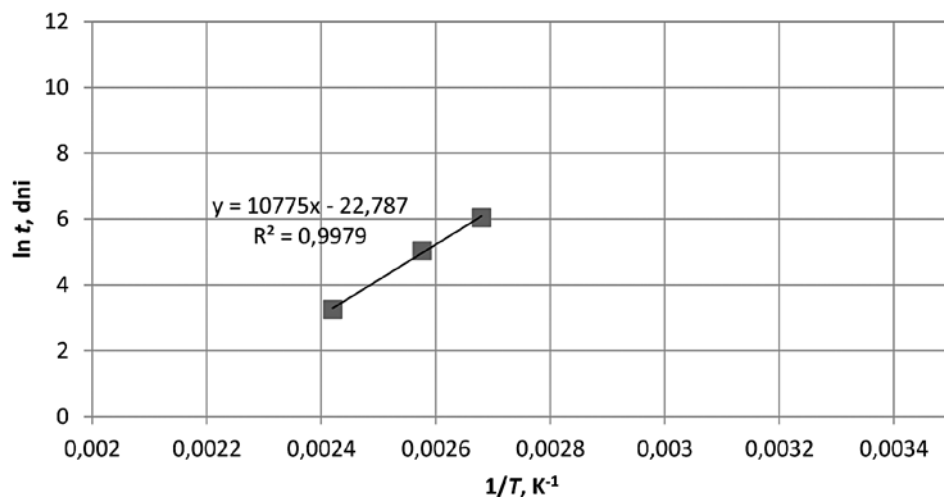
Czas życia dla danej gumy jest odczytywany z wykresu równania Arrheniusa ekstrapolowanego dla danej temperatury, a obliczany z zależności:

$$e^{\ln t_i} = t_i \quad (6)$$



Rysunek 1. Względne wydłużenie przy zerwaniu kauczuku HNBR w różnej temperaturze, wartość progowa 60%

Figure 1. Relative elongation at break against time in the different temperature for HNBR rubber, threshold value 60%



Rysunek 2. Graficzna postać równania Arrheniusa dla zależności względnego wydłużenia przy zerwaniu kauczuku HNBR od czasu, wartość progowa 60%

Figure 2. Arrhenius plot of HNBR rubber, threshold value 60%

Jednakże w stosunku nie do wszystkich zmian w ramach właściwości fizycznych gumy można z powodzeniem wykorzystać równanie Arrheniusa. Jak wykazano w pracy [10], przewidywanie metodą Arrheniusa można zastosować do badania wydłużenia względnego przy zerwaniu, chociaż dokładność tego przewidywania zależy od zakresu temperatury użytej do przyspieszonego starzenia. Przewidywania metodą Arrheniusa nie można stosować do badania modułu sprężystości oraz naprężenia zrywającego ze względu na degradację postępującą w poprzek próbki [10].

Odchylenia zależności $\ln t$ od $1/T$ od liniowości świadczą o tym, że degradacja ma bardziej skomplikowany charakter, nie tylko chemiczny. Może to być

na przykład związane z dyfuzją i szybszą degradacją na powierzchni niż w głębi materiału (degradacją heterogeniczną). Obecność gradientów danej wielkości oraz ich silna zależność od temperatury mogą świadczyć o tym, że degradacja jest limitowana dyfuzją. To zjawisko nosi nazwę utleniania limitowanego dyfuzją (*Diffusion Limited Oxidation, DLO*) [7, 8, 10, 11, 18]. Głównym procesem zachodzącym podczas degradacji chemicznej elastomerów jest utlenianie, więc obecność utleniania limitowanego dyfuzją prowadzi do zmniejszenia średniego stopnia degradacji. Zjawisko DLO silnie zależy od temperatury, dlatego może mieć duży wpływ na przyspieszone starzenie, ale może nie występować w warunkach eksploatacji [8].

Może to być również związane z występowaniem dwóch różnych procesów degradacji (zachodzących, odpowiednio, w niskiej i w wysokiej temperaturze) [12].

Wykres $\ln t$ od $1/T$ zależy od [7, 11]:

- materiału (jego składu), nie od rodziny materiałów; duże znaczenie mają dodatki, np. napelniacze, stabilizatory, środki sieciujące;
- wybranej właściwości (jak już wspomniano, nie wszystkie właściwości można ekstrapolować metodą Arrheniusa);
- wybranej wartości progowej;
- często od geometrii testowanej próbki.

Metoda Arrheniusa zakłada, że mechanizm degradacji w podwyższonej temperaturze jest taki sam jak mechanizm degradacji w warunkach eksploatacji, co nie zawsze jest prawdą. Mechanizm reakcji w niskiej temperaturze może być inny niż mechanizm reakcji w podwyższonej temperaturze, więc nie można w takim przypadku ekstrapolować wartości czasu życia, stosując prostą, liniową zależność czas–temperatura [8, 12].

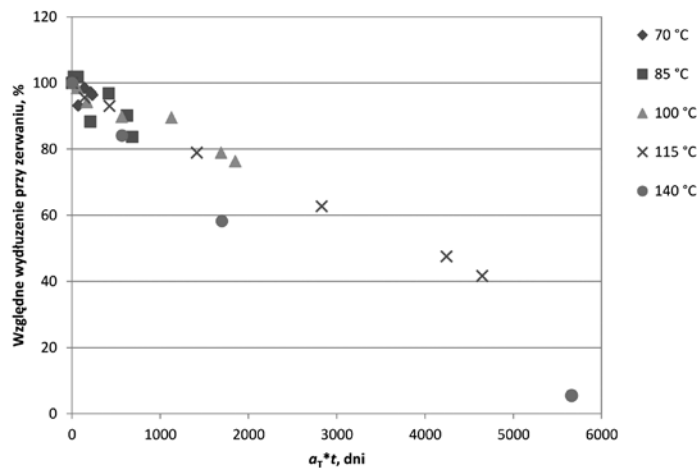
5.2. Metoda superpozycji czas–temperatura

Stosując metodę superpozycji czas–temperatura (ang. *time-temperature superposition*, TTS), można poprawić dokładność przewidywania czasu życia i energii aktywacji [8, 10, 13, 18, 23, 24]. Współczynnik przesunięcia a_T jest opisany wzorem:

$$\ln a_T = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (7)$$

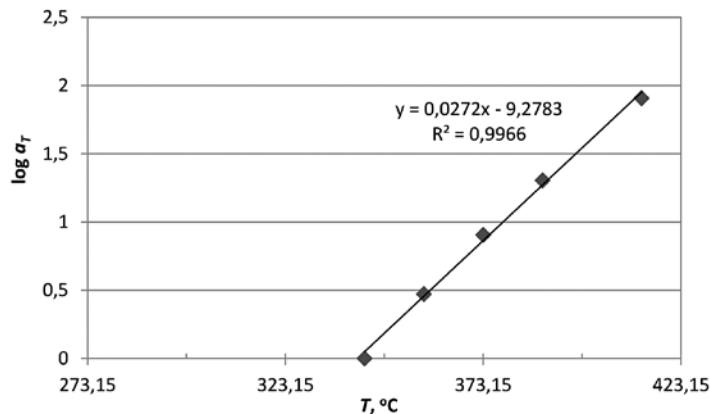
gdzie: E_a – energia aktywacji, J/mol; R – stała gazowa, 8,314 J/mol · K; T – temperatura, K; T_0 – temperatura odniesienia, K.

Temperatura odniesienia to najczęściej najniższa wartość temperatury starzenia. Współczynnik przesunięcia a_T pozwala na uzyskanie pojedynczej krzywej, opisującej zależność badanej właściwości zarówno



Rysunek 3. Zależność względnego wydłużenia przy zerwaniu kauczuku HNBR, krzywa złożona, wartość progowa 60%

Figure 3. Master curve of relative elongation at break against time in the different temperature for HNBR rubber, threshold value 60%



Rysunek 4. Zależność $\log a_T$ od od temperatury, $T_0 = 343,15$ K

Figure 4. Arrhenius plot of $\log a_T$, $T_0 = 343,15$ K

od temperatury T , jak i czasu t . Krzywa ta nosi nazwę krzywej złożonej (ang. *master curve*) (Rys. 3). Krzywa złożona wykorzystuje wszystkie punkty eksperymentalne dla wszystkich wartości temperatury starzenia, a nie tylko po jednym punkcie dla danej temperatury starzenia, jak w przypadku metody Arrheniusa.

Z krzywej złożonej można odczytać czas do osiągnięcia wartości progowej w temperaturze odniesienia. Z zależności $\log a_T$ od temperatury (Rys. 4) można ekstrapolować wartość $\log a_T$ dla temperatury eksploatacji, np. 298,15 K, czyli a_{T_e} .

Czas życia w temperaturze eksploatacji t_e można obliczyć ze wzoru:

$$t_e = \frac{a_{T_0}}{a_{T_e}} t_0 \quad (8)$$

gdzie a_{T_0} – współczynnik przesunięcia dla temperatury odniesienia, równy 1; a_{T_e} ekstrapolowany współczynnik przesunięcia dla temperatury eksploatacji; t_0 – czas życia w temperaturze odniesienia.

5.2. Metoda Williamsa–Landela–Ferry’ego (WLF)

Metoda Williamsa–Landela–Ferry’ego (WLF) wykorzystuje superpozycję czas–temperatura, bez założeń dotyczących zależności właściwości od czasu w jakiegokolwiek temperaturze [5]. Może być więc stosowana do przewidywania czasu życia na podstawie dowolnej właściwości fizycznej. Daje ona lepsze wyniki przewidywania czasu życia niż metoda Arrhe-

niusa w przypadku, gdy zależność danej właściwości od czasu jest skomplikowana lub gdy degradacja jest limitowana dyfuzją [18, 19]. Współczynnik przesunięcia jest opisany wzorem [7, 23, 25]¹:

$$\log a_T = \frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)} \quad (9)$$

gdzie C_1 i C_2 – stałe doświadczalne, zależne od badanego materiału i od temperatury, T_0 – temperatura odniesienia, przy czym zazwyczaj $T_g \leq T_0 \leq T_g + 100$, T_g – temperatura zeszklenia.

Porównując równania (7) i (8) i zamieniając logarytmy naturalne na dziesiętne, otrzymujemy [16]:

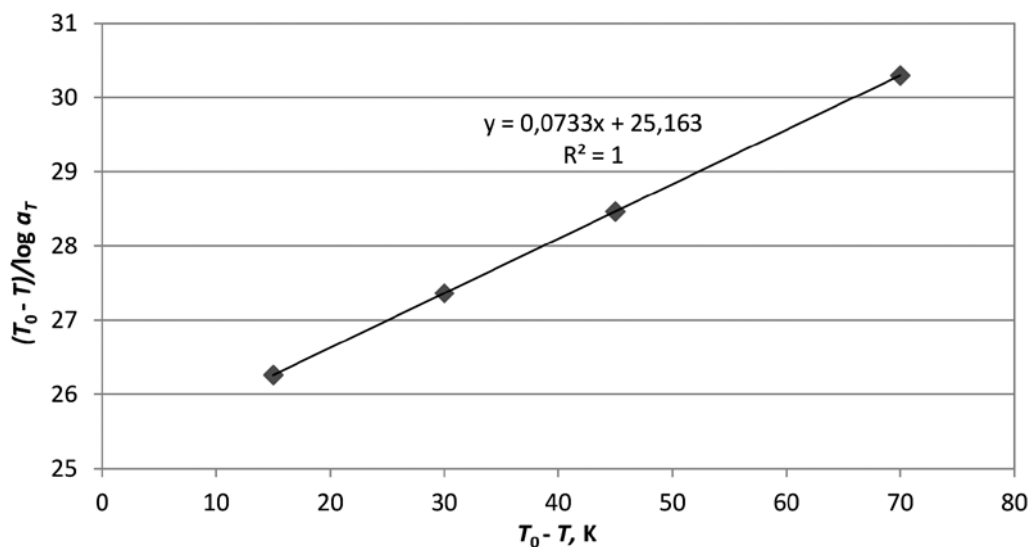
$$C_1 = -\frac{1}{2,303} \frac{E_a}{RT_0} \quad (10)$$

$$C_2 = T_0 \quad (11)$$

Współczynniki C_1 i C_2 można też wyznaczyć z zależności $(T - T_0)/\log a_T$ od $(T - T_0)$ (Rys. 4) [15, 19, 23].

Graficzną postacią równania WLF jest wykres zależności a_T od T (Rys. 4).

Metodę WLF można stosować wtedy, gdy zależności danej właściwości od czasu w różnych wartościach temperatury są do siebie podobne. Krzywe odpowiadające różnym wartościom temperatury są przesuwane równoległe względem siebie o współczynnik przesunięcia a_T .



Rysunek 5. Zależność $(T - T_0)/\log a_T$ od $(T - T_0)$ dla kauczuku HNBR, $T_0 = 343,15$ K
Figure 5. Relation $(T - T_0)/\log a_T$ from $(T - T_0)$ for HNBR rubber, $T_0 = 343,15$ K

¹ W niektórych źródłach, np. [25], równanie WLF jest zapisane w formie:

$$\log a_T = \frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)}$$

6. Badania własne elastomerów

W laboratorium Labgum w Instytucie IMPiB przeprowadzono badania mające na celu określenie okresu trwałości elastomerów. Badano mieszanki kauczukowe zawierające odpowiednio dobrane kauczuki: NBR, HNBR, EPDM i CR. Przyjęto zakres temperatury 70–140 °C oraz czas badania do 230 dni. Po ekspozycji w komorach klimatycznych badano zmiany następujących właściwości:

- twardości Shore'a;
- wytrzymałości na rozciąganie;
- wydłużenia przy zerwaniu;
- wytrzymałości na rozdzieranie;
- temperatury kruchości;
- tłumienia względnego.

Wyniki badań oraz dyskusja przydatności metod prognozowania okresu trwałości badanych elastomerów będą przedmiotem drugiej części publikacji.

7. Podsumowanie

Na degradację elastomerów i gumy wpływa wiele czynników, zarówno chemicznych (budowa elastomeru, składniki mieszanki, środowisko pracy), jak i fizycznych (temperatura, ciśnienie, promieniowanie, wilgotność) oraz mechanicznych (naprężenia). Mechanizm degradacji może być więc bardzo skomplikowany, np. nie tylko chemiczny, lecz także limitowany dyfuzją.

Przewidywanie trwałości elastomerów metodą Arrheniusa wymaga spełnienia założeń, że degradacja ma charakter wyłącznie chemiczny, a mechanizm degradacji i energia aktywacji nie zależą od temperatury.

Okres trwałości elastomeru można również określać metodą Williamsa–Landelaa–Ferry'ego (WLF), w której nie ma założeń dotyczących zależności badanej właściwości od temperatury.

Obie metody mają zarówno zalety, jak i wady [14, 15]. Przewidywania za pomocą metody Arrheniusa mogą być obarczone dużym błędem, jeżeli degradacja będzie miała złożony charakter, np. fizyczno-chemiczny, lub mechanizm degradacji zmienia się w zależności od temperatury [15]. Z kolei przewidywania za pomocą metody WLF są wskazane do zmian lepkości sprężystych. Należy więc bardzo ostrożnie podchodzić do wyników obu metod. Jeżeli mamy pewność, że wszystkie wyniki badań są poprawne, wtedy lepiej zastosować metodę WLF. Natomiast jeżeli część wyników jest ważniejsza od reszty, to metoda Arrheniusa jest bardziej odpowiednia [14].

Wyniki badań przewidywania czasu życia elastomerów: NBR, HNBR, CR, EPDM wraz z dyskusją przydatności opisanych metod będą przedmiotem drugiej części publikacji.

Literatura

1. MIL-HDBK-695E Military Standardization Handbook *Rubber Products: Recommended Shelf Life* (przewodnik Ministerstwa Obrony USA).
2. SAE Aerospace Recommended Practice ARP 5316D *Storage of Elastomer Seals and Seal Assemblies Which Include an Elastomer Element Prior to Hardware Assembly*.
3. Woo C.S., Park H.S., *Eng. Fail. Anal.*, 2011, **18**, 2645–2651.
4. Lewandowski M., Kleps T. i Piaskiewicz M., *Przem. Chem.*, 2012, **91**(8), 1591–1595.
5. Norma ISO 11346:2014.
6. Singh H.K., *Lifetime Prediction and Durability of Elastomeric Seals for Fuel Cell Applications*, praca doktorska, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg 2009.
7. Le Huy M., Evrard G., *Angew. Makromol. Chem.*, 1998, **261/262**, 135–142.
8. Gillen K.T., Bernstein R. i Celina M., *Rubber Chem. Technol.*, 2015, **88** (1), 1–27.
9. Käser F. i Roduit B., *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2008, **93**, 1, 231–237.
10. Le Saux V., Le Gac P.Y., Marco Y. i Galloch S., *Polym. Degrad. Stab.*, 2014, **99**, 254–261.
11. Celina M., *Polym. Degrad. Stab.*, 2013, **98**, 2419–2429.
12. Celina M., Gillen K.T. i Assink R.A., *Polym. Degrad. Stab.*, 2005, **90**, 395–404.
13. Tyan F.Y., *A Study of the Thermal Ageing of Carboxylated Nitrile Rubber Latex Thin Films*, praca magisterska, UTAR (Universiti Tunku Abdul Rahman), 2013.
14. Brown R.P., Butler T. i Hawley S.W., *Ageing of Rubber. Accelerated Heat Ageing Test Results*, Rapra Technology Limited, Shawbury 2001.
15. Ronan S., *A Novel Approach to Predicting the Lifetime of Elastomers Undergoing Stress Relaxation*, praca doktorska, Dublin Institute of Technology, Dublin 2009.
16. Hu X.-L., Luo W.B., Liu X., Li M., Huang Y.-J. i Bu J.L., *Plast. Rubber Compos.*, 2013, **42**, 10, 416–420.
17. Woo C.S., Choi S.S., Lee S.B., Kim H.S., *IEEE T. Reliab.*, 2010, **59**, 1, 11–17.
18. Wise J., Gillen K.T. i Clough R.L., *Polym. Degrad. Stab.*, 1995, **49**, 403–418.
19. Gabbott P. (red.), „Appendix 1: The Williams Landau Ferry (WLF) Equation and Time Temperature Superposition”, w *Principles and Applications of Thermal Analysis*, Blackwell Publishing Ltd, Oxford 2008. doi: 10.1002/9780470697702.app1
20. <http://www.vkrt.org/lect.php?sel=admin/upload/20070802GS.pdf>
21. www.colonialseal.com/downloads/press-releases/TAElastomerCureDates.pdf (dostęp 06.04.2016 r.).
22. Jachowicz T. i Sikora R., *Polimery*, 2006, **51**(3), 177–185.
23. Klopffer M.-H., Bokobza L. i Monnerie L., *Polymer*, 1998, **39**, 15, 3445–3449.
24. Ding H.-Z. i Wang Z.D., *Cellulose*, 2007, **14**, 171–181.
25. Brown R., *Practical Guide to the Assessment of the Useful Life of Rubbers*, Rapra 2001.