

Paulina Kasprzyk¹, Daniel Bartkowski¹, Marcin Włoch¹, Janusz Datta^{2,*}

Efektywność działania środków przeciwstarzeniowych w procesie przyspieszonego starzenia cieplnego

Przedmiotem przedstawionych badań są wulkanizaty kauczuku naturalnego i butadienowo-styrenowego. Celem pracy było zbadanie efektywności działania środków przeciwstarzeniowych w procesie przyspieszonego starzenia cieplnego (w czasie 7 i 14 dni w temperaturze 70°C). Do badań wykorzystano dwie substancje przeciwstarzeniowe: komercyjnie dostępny przeciwutleniacz IPPD (*N*-fenylo-*N'*-izopropyl-*p*-fenylenodiamina) oraz ekologiczny przeciwutleniacz K (aminowo-amidowa pochodna kałafonii). Struktura chemiczna próbek referencyjnych oraz wulkanizatów po procesie starzenia została zidentyfikowana z wykorzystaniem analizy spektroskopowej w podczerwieni (FTIR). Zbadano również właściwości mechaniczne wulkanizatów przy statycznym rozciąganiu, twardość, elastyczność przy odbiciu oraz ścierność. Przeprowadzone badania dowiodły wysokiej efektywności działania przeciwutleniacza K, szczególnie w przypadku wulkanizatów opartych na kauczuku naturalnym.

Słowa kluczowe: kauczuk naturalny, kauczuk butadienowo-styrenowy, przeciwutleniacze, starzenie wulkanizatów.

Effectiveness of anti-aging agents in the process of accelerated thermal aging

The subject of the presented research are vulcanizates of natural rubber and styrene-butadiene rubber. The aim of the work was to examine the effectiveness of anti-aging agents in the process of accelerated heat aging (during 7 and 14 days at 70°C). Two anti-aging substances were used for the study: the commercially available IPPD antioxidant (*N*-phenyl-*N'*-isopropyl-*p*-phenylenediamine) and the eco-friendly K antioxidant (amino-amide derivative of rosin). The chemical structure of reference samples and vulcanizates after the aging process was identified using FTIR spectroscopy. The selected mechanical properties were also characterized: hardness, impact resilience, abrasiveness and properties in a static tensile test. The studies have proved the high effectiveness of K antioxidant, especially for vulcanizates based on natural rubber.

Keywords: natural rubber, styrene-butadiene rubber, antioxidant, aging of vulcanizates.

¹Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Technologii Polimerów, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk

²Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Oddział Elastomerów i Technologii Gumi, ul. Harcerska 30, 05-820 Piastów

* e-mail: janusz.datta@pg.edu.pl

Mgr inż. Paulina Kasprzyk w 2014 roku ukończyła studia I stopnia na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej – kierunek: Chemia. W 2015 roku ukończyła studia II stopnia na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej – kierunek: Inżynieria Materiałowa, specjalność: Inżynieria Materiałów Polimerowych. Od 2015 roku jest słuchaczką Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej. Specjalność: chemia i technologia polimerów, zwłaszcza termoplastycznych elastomerów poliuretanowych otrzymywanych m.in. z wykorzystaniem substancji pochodzenia naturalnego.



1. Wprowadzenie

Podatność wulkanizatów kauczuku naturalnego na działanie promieniowania słonecznego, tlenu, ozonu oraz wysokiej temperatury jest jednym z głównych problemów napotykanym w przemyśle gumowym. Obecność wiązań nienasyconych w łańcuchu głównym kauczuku naturalnego sprawia, że wulkanizaty na jego bazie są bardziej podatne na ciepło, ponieważ energia wymagana do rozerwania wiązań π między atomami węgla $C=C$ prowadząca do utworzenia aktywnych rodników jest względnie niska. W konsekwencji proces ten prowadzi do pogorszenia właściwości użytkowych materiału [1]. W celu wydłużenia okresu użytkowania wulkanizatów gumowych, do mieszanek kauczukowych są wprowadzane odpowiednie przeciwutleniacze, absorbenty UV i fotostabilizatory, które zwiększają odporność materiału na proces starzenia cieplnego [2].

Materiały polimerowe ulegają rozkładowi na drodze kilku różnych mechanizmów degradacji, w zależności od struktury chemicznej samego materiału oraz warunków jego ekspozycji. Degradacja wynika z nieodwracalnych zmian w morfologii materiału, które w ostateczności uniemożliwiają dalsze użytkowanie wyrobu [3]. Proces ten najczęściej zachodzi w wyniku reakcji chemicznych, ale istnieje wiele przykładów, gdzie do degradacji dochodzi również pod wpływem czynników fizycznych takich jak: podwyższona temperatura, światło czy naprężenia mechaniczne. Wiele polimerów jest także podatnych na degradację wywołaną przez warunki atmosferyczne m.in. promieniowanie ultrafioletowe i tlen atmosferyczny, który prowadzi do rozszczepienia łańcucha polimerowego na drodze degradacji oksydacyjnej. Dodatkowo reakcje te zachodzą szybciej w podwyższonej temperaturze [4, 5].

Kauczuk naturalny (NR), podobnie jak inne polimery, ulega degradacji oksydacyjnej, która skutkuje pogorszeniem jego właściwości użytkowych [1]. Degradacja ta przyczynia się do pogorszenia właściwości wytrzymałościowych oraz zmniejszenia masy cząsteczkowej materiału [6]. Proces ten biegnie dość wolno w temperaturze otoczenia, jednakże jego szybkość wzrasta wraz ze wzrostem temperatury. Degradacja oksydacyjna jest procesem wolnorodnikowym, który może być inicjowany różnymi czynnikami (m.in. termicznymi, mechanicznymi, fotochemicznymi, promieniowaniem chemicznym i czynnikami biologicznymi) [7]. Proces ten rozpoczyna się od rozerwania wiązań węgiel-węgiel i węgiel-wodór wzdłuż łańcucha głównego, co prowadzi do powstania niestabilnych rodników węglowych (R^\bullet), które łatwo reagują z tlenem, tworząc rodniki nadtlenkowe (ROO^\bullet). Powstały rodnik może oderwać proton z makrocząsteczki, w wyniku czego powstaje wodoronadtlenek ($ROOH$) oraz makrorodnik węglowy do propagowania cyklu. W momencie rozkładu wodoronadtlenku na dwa typy rodników: alkoksy (RO^\bullet) i hydroksy (HO^\bullet), proces staje się autokatalityczny [8].

1. Introduction

The susceptibility of natural rubber vulcanizates to sunlight, oxygen, ozone and high temperatures is one of the main problems encountered in the rubber industry. The presence of unsaturated bonds in the natural rubber main chain makes vulcanizates based on it more susceptible to heat because the energy required to break down the π bonds between carbon atoms $C=C$ to form active radicals is relatively low. As a consequence, this process leads to deterioration of the material properties [1]. In order to extend the service life of rubber vulcanizates, appropriate antioxidants, UV absorbers and photostabilizers are introduced into rubber compounds, which increase the resistance of the material to the heat ageing process [2].

Polymeric materials are decomposed by several different mechanisms of degradation, depending on the chemical structure of the material itself and its exposure conditions. The degradation results from irreversible changes in the morphology of the material, which ultimately prevent further use of the product [3]. This process most often occurs as a result of chemical reactions, but there are many examples where degradation also occurs under the influence of physical factors such as: increased temperature, light or mechanical stress. Many polymers are also susceptible to degradation caused by weather conditions, including ultraviolet radiation and atmospheric oxygen, which leads to polymer chain fission through oxidative degradation. Additionally, these reactions run faster at elevated temperature [4, 5].

Natural rubber (NR), like other polymers, undergoes oxidative degradation, which results in deterioration of its functional properties [1]. This degradation contributes to the deterioration of strength properties and molecular weight of materials [6]. This process runs quite slowly at ambient temperature, however, its rate increases with increasing temperature. Oxidative degradation is a free radical process that can be initiated by various factors (e.g. thermal, mechanical, photochemical, chemical radiation and biological factors) [7]. This process begins with the break-up of the carbon-carbon and carbon-hydrogen bonds along the main chain. The result is unstable carbon radicals (R^\bullet), which react easily with oxygen to form peroxide radicals (ROO^\bullet). The resulting radical is able to easily detach the proton from the macromolecule, resulting in hydroperoxide ($ROOH$) and carbon macroradical to promote the cycle. When hydroperoxide is broken down into two types of radicals: alkoxy (RO^\bullet) and hydroxy (HO^\bullet), the process becomes autocatalytic [8].

Natural rubber is made from latex, which contains antioxidant substances such as amino acids, phenols, phospholipids, tocotrienol and betaine. However, most of these compounds are removed during the leaching process [8]. Therefore, in order to extend the service life of natural rubber products, methods of delaying

Kauczuk naturalny jest wytwarzany z lateksu, który zawiera substancje przeciwutleniające, takie jak: aminokwasy, fenole, fosfolipidy, tokotrienol i betainy. Jednak większość z tych związków jest usuwana w trakcie procesu ługowania [8]. W związku z tym w celu wydłużenia okresu użytkowania wyrobów z kauczuku naturalnego rozwijane są metody opóźniające i zapobiegające degradacji oksydacyjnej. Jednym z najwygodniejszych i najskuteczniejszych sposobów jest dodatek przeciwutleniaczy do wulkanizatów NR [9]. Stosowane przeciwutleniacze można podzielić na dwie grupy: aminowe oraz fenolowe. Do najczęściej wykorzystywanych należą: *p*-fenylenodiamina, *p*-aminodifenyloamina, hydroksytoluen, *N*-(1,3-dimetylo-butyl)-*N'*-fenylo-*p*-fenylenodiamina [2]. Ponadto są klasyfikowane one poprzez sposób, w jaki zakłócają proces autooksydacji. Wyróżnia się dwa główne typy przeciwutleniaczy: 1) redukujące rodnik peroksydowy lub utleniające rodnik alkilowy oraz 2) zapobiegające, które opóźniają rozkład wodoronadtlenków lub rozkładają je za pomocą mechanizmów wolnorodnikowych [10].

Na świecie są także prowadzone liczne badania na temat toksyczności środków przeciwstarzeniowych stosowanych w przemyśle gumowym. Kawasaki i współpracownicy [11] zbadali toksyczność 2-merkaptobenzimidazolu na szczurach. Okazało się, iż dzienna dawka substancji na poziomie 50 mg/kg masy ciała powodowała spadek masy ciała, a także obniżenie liczby białych i czerwonych krwinek. Inna grupa badaczy pod kierownictwem Iatropoulosa [12] przedstawiła wpływ przeciwutleniacza Wingstay®100 (diarylo-*p*-fenylenodiamina) na organizmy. Badania na szczurach dowiodły, iż przeciwutleniacz ma negatywny wpływ na proces namnażania krwinek czerwonych. W związku z tym obserwuje się znaczny wzrost zainteresowania przeciwutleniaczami pochodzenia naturalnego. Gregorová wraz z zespołem zastosowała ligninę, która jest głównym składnikiem drewna, jako przeciwutleniacz w wulkanizatach opartych na kauczuku naturalnym. Skuteczność działania ligniny była porównywalna do syntetycznego przeciwutleniacza (IPPD), a ponadto dodatek ligniny do mieszanek zawierającej IPPD zwiększył efekt stabilizujący [13].

Celem niniejszej pracy było zbadanie działania środków przeciwstarzeniowych dodanych do wulkanizatów gumowych na bazie kauczuku naturalnego oraz butadienowo-styrenowego. W związku z tym przygotowano wulkanizaty gumowe oparte na dwóch rodzajach kauczuku, do których wprowadzono przeciwutleniacz pochodzenia petrochemicznego (IPPD) oraz naturalnego (K). Następnie otrzymane próbki poddano starzeniu cieplnemu przez 7 i 14 dni w temperaturze 70°C. Zbadano wpływ zastosowanych przeciwutleniaczy na właściwości mechaniczne materiałów (twardość, elastyczność przy odbiciu, właściwości w statycznej próbie rozciągania, ścieralność) przed procesem starzenia i po nim, w określonych warunkach. Scharakteryzowano także zmiany struktury

and preventing oxidative degradation are developed. One of the most convenient and effective methods is the addition of antioxidants to NR vulcanizates [9]. The applied antioxidants can be divided into two groups: amino and phenolic. The most commonly used ones include: *p*-phenylenediamine, *p*-aminodiphenylamine, hydroxytoluene, *N*-(1,3-dimethyl-butyl)-*N'*-phenyl-*p*-phenylenediamine [2]. Moreover, they are classified by the way they interfere with the autooxidation process. There are two main types of antioxidants: 1) which reduce peroxy radical or oxidize alkyl radical and 2) which prevent the degradation of hydroperoxides or destroy them using free radical mechanisms [10].

There are also numerous studies in the world on the toxicity of anti-aging agents used in the rubber industry. Kawasaki and colleagues [11] examined the toxicity of 2-mercaptobenzimidazole on rats. It turned out that a daily dose of the substance at the level of 50 mg/kg of body weight caused a decrease in body weight and also a decrease in the number of white and red blood cells. Another group of researchers led by Iatropoulos [12] presented the effect of the antioxidant Wingstay®100 (diaryl-*p*-phenylenediamine) on living organisms. Rat studies have shown that the antioxidant has a negative effect on red blood cell multiplication. As a result, there is a significant increase in interest in natural antioxidants. Gregorová and her team used lignin, which is the main component of wood, as an antioxidant in vulcanizates based on natural rubber. The effectiveness of lignin was comparable to that of a synthetic antioxidant (IPPD), and the addition of lignin to the mixture containing IPPD increased the stabilizing effect [13].

The aim of this study was to investigate the effect of anti-aging agents added to rubber vulcanizates based on natural rubber and styrene-butadiene rubber. Therefore, rubber vulcanizates based on two types of rubber were prepared, into which an antioxidant of petrochemical (IPPD) and natural (K) origin was introduced. The samples were then heat aged for 7 and 14 days at 70°C. The effect of antioxidants applied on mechanical properties of materials (hardness, elasticity) before and after ageing in static tensile test, abrasion) before and after ageing in specific conditions was investigated. Changes in the chemical structure of rubber vulcanizates before and after the study were also characterized. The studies carried out allowed to investigate and compare the effectiveness of petrochemical and ecological anti-degradant.

chemicznej wulkanizatów gumowych przed badaniem i po badaniu. Przeprowadzone badania umożliwiły zbadanie i porównanie efektywności działania petrochemicznej i ekologicznej substancji przeciwstarzeniowej.

2. Część doświadczalna

2.1. Materiały

Przedmiotem badań są wulkanizaty kauczuku butadienowo-styrenowego KSBR (Torimex Chemicals Ltd Sp. z o.o.) oraz kauczuku naturalnego NR (Torimex Chemicals Ltd Sp. z o.o.). Do wytworzenia mieszanek kauczukowych wykorzystano: kwas stearynowy KS (POCh S.A., Gliwice), biel cynkową BC (POCh S.A., Gliwice), stabilizator IPPD (*N*-fenylo-*N'*-izopropyl-*p*-fenylenodiamina, Brenntag Polska Sp. z o.o.), stabilizator K (aminowo-amidowa pochodna kalafonii, Politechnika Gdańska, Polska), kredę KR (POCh S.A., Gliwice), plastyfikator Nytex P (Nynas Polska), przyspieszacz T (disiarczek tetrametylotiuramu, Standard Sp. z o.o., Lublin) oraz siarkę S (POCh S.A., Gliwice). Mieszanki zostały przygotowane zgodnie z recepturami podanymi w Tabeli 1. Otrzymano kompozycje oparte na kauczuku naturalnym oraz butadienowo-styrenowym, które zawierały różne ilości stabilizatora IPPD (1 lub 3 phr – oznaczone odpowiednio jako N1I i N3I dla NR oraz S1I i S3I dla SBR) oraz stabilizatora K (1 lub 3 phr – oznaczone odpowiednio jako N1K i N3K dla NR oraz S1K i S3K dla SBR). Za pomocą reometru oscylacyjnego zbadano optymalny czas wulkanizacji dla uzyskanych mieszanek. Następnie próbki zostały zwulkanizowane w prasie ZUP Nysa typ N512-40 w temperaturze 140°C, pod ciśnieniem 5 MPa, zgodnie z wyznaczonym czasem optymalnej wulkanizacji dla każdej mieszanki.

W celu zbadania skuteczności działania substancji przeciwstarzeniowych przygotowano trzy rodzaje próbek: starzone przez 7 dni (oznaczane symbolem 7), starzone przez 14 dni (oznaczane symbolem 14) oraz próbki referencyjne (oznaczane symbolem R). Proces starzenia przeprowadzono w atmosferze powietrza w temperaturze 70°C.

2.2 Metody badań

Przebieg wulkanizacji zbadano za pomocą wulkanometru z oscylującym rotorem firmy Monsanto model R100S zgodnie z normą PN-ISO 3417:1994. Temperatura pomiarów wynosiła 140°C, zakres momentu skrętnego 0–100 dNm, kąta oscylacji rotora 3°.

2. Experimental Part

2.1. Materials

The subject of research are vulcanizates of KSBR (Torimex Chemicals Ltd Sp. z o.o.) butadiene-styrene rubber and natural rubber NR (Torimex Chemicals Ltd Sp. z o.o.). To produce rubber blends, the following were used: stearic acid KS (POCh S.A., Gliwice), zinc white BC (POCh S.A., Gliwice), zinc white BC (POCh S.A., Gliwice), IPPD stabilizer (*N*-phenyl-*N'*-isopropyl-*p*-phenylenediamine, Brenntag Polska Sp. z o.o.), K stabilizer (amine-amide derivative of rosin, Gdansk University of Technology, Poland), KR chalk (POCh S.A., Gliwice), plasticizer Nytex P (Nynas Polska), accelerator T (tetramethylthiourea disulphide, Standard Sp. z o.o., Lublin) and sulphur S (POCh S.A., Gliwice). The blends were prepared in accordance with the formulas given in Table 1. The compositions based on natural rubber and styrene-butadiene rubber were obtained, which contained various amounts of IPPD stabilizer (1 or 3 phr – marked as N1I and N3I for NR and S1I and S3I for SBR respectively) and K stabilizer (1 or 3 phr – marked as N1K and N3K for NR and S1K and S3K for SBR respectively). Using an oscillating rheometer, the optimum vulcanization time for the blends was investigated. Then the samples were vulcanized in the Nysa SUP type N512-40 press at 140°C, at 5 MPa pressure, according to the obtained time of optimal vulcanization for each mixture.

In order to test the effectiveness of anti-aging substances, three types of samples were prepared: aged for 7 days (marked with symbol 7), aged for 14 days (marked with symbol 14) and reference samples (marked with the symbol R). The aging process was carried out in an air atmosphere at 70°C.

2.2. Methods

The vulcanization process was tested with a Monsanto model R100S oscillating rotor vulcameter according to PN-ISO 3417:1994. The measurement temperature was 140°C, torque range 0–100 dNm, rotor oscillation angle 3°.

The chemical structure of vulcanizates was studied using FTIR-ATR spectroscopic analysis. The analysis was performed with the Nicolet 8700 spectrophotometer and the spectra were recorded at room temperature in a measuring range from 500 to 4500 cm⁻¹ with an apparatus resolution of 4 cm⁻¹.

The static tensile strength was determined using a Zwick/Roell Z020 testing machine according to PN-ISO 37:2007. The tensile velocity was 200 mm/min. Five tests were performed for each material and the result is an average of them.

Tabela 1. Składy mieszanek kauczukowych
Table 1. Compound formulations of rubber mixtures

Symbol próbki/ Składnik Sample index/component	N1I [phr]	N3I [phr]	N1K [phr]	N3K [phr]	S1I [phr]	S3I [phr]	S1K [phr]	S3K [phr]
KN	100	100	100	100	–	–	–	–
KSBR	–	–	–	–	100	100	100	100
KS	3	3	3	3	2	2	2	2
BC	5	5	5	5	3	3	3	3
IPPD	1	3	–	–	1	3	–	–
K	–	–	1	3	–	–	1	3
KR	50	50	50	50	50	50	50	50
P	1	1	1	1	1	1	1	1
TMTD	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
S	3	3	3	3	2	2	2	2

KN – kauczuk naturalny, **KSBR** – kauczuk butadienowo-styrenowy, **KS** – kwas stearynowy, **BC** – biel cynkowa, **IPPD** – stabilizator IPPD, **K** – stabilizator K, **KR** – kreda, **P** – plastyfikator, **TMTD** – przyspieszczacz T, **S** – siarka

KN – natural rubber, **KSBR** – styrene-butadiene rubber, **KS** – stearic acid, **BC** – zinc white, **IPPD** – IPPD stabilizer, **K** – K stabilizer, **KR** – chalk, **P** – plasticizer, **TMTD** – T accelerator, **S** – sulphur

Strukturę chemiczną wulkanizatów zbadano, wykorzystując analizę spektroskopową FTIR-ATR. Analizę wykonano przy użyciu spektrofotometru Nicolet 8700. Widma były rejestrowane w temperaturze pokojowej w zakresie pomiarowym od 500 do 4500 cm^{-1} przy rozdzielczości aparatu 4 cm^{-1} .

Właściwości wytrzymałościowe przy statycznym rozciąganiu wyznaczono za pomocą maszyny wytrzymałościowej Zwick/Roell Z020 zgodnie z normą PN-ISO 37:2007. Szybkość rozciągania wynosiła 200 mm/min. Wykonano po pięć prób dla każdego materiału, a podany wynik jest wartością średnią.

Twardość wulkanizatów gumowych zbadano za pomocą twardościomierza Shore'a typu A firmy Zwick/Roell zgodnie z normą PN-ISO 868:2005. Uzyskane wyniki są średnią z 10 przeprowadzonych pomiarów.

Elastyczność przy odbiciu wyznaczono metodą Schoba według normy PN-97/C-04255:1997. Wyniki są średnią arytmetyczną z 5 pomiarów.

Badanie ścieralności przygotowanych wulkanizatów przeprowadzono z wykorzystaniem aparatu Schoppera-Schlobacha typu APGi zgodnie z normą PN-ISO 4649:2007.

Gęstość materiałów wyznaczono za pomocą wagi hydrostatycznej RADWAG zgodnie z normą PN-ISO 2781:1996. Pomiary przeprowadzono w temperaturze 20°C w metanolu ($\rho = 0,793 \text{ g/cm}^3$). Podany wynik jest średnią z pięciu pomiarów.

The hardness of rubber vulcanizates was tested with a Zwick/Roell Type A Shore Hardness Tester according to PN-ISO 868:2005. The results are the average of 10 measurements.

Impact resilience was determined by Schob method according to PN-97/C-04255:1997. The results are the arithmetic mean of 5 measurements.

The abrasion resistance of the prepared vulcanizates was tested with the use of Schopper-Schlobach apparatus APGi type according to PN-ISO 4649:2007 standard.

Material density was determined with RADWAG hydrostatic balance according to PN-ISO 2781:1996. The measurements were carried out at the temperature of 20°C in methanol ($\rho = 0.793 \text{ g/cm}^3$). The given results are the average of five measurements.

3. Results and discussion

In order to obtain materials characterized by the best properties, the optimum vulcanization time was determined on the basis of registered vulcanometric curves of the rubber blends obtained. The studies showed that the optimal vulcanization time was about 5 minutes for natural rubber materials and 8 to 14

3. Wyniki badań i dyskusja

W celu otrzymania materiałów charakteryzujących się jak najlepszymi właściwościami, wyznaczono optymalny czas wulkanizacji na podstawie zarejestrowanych krzywych wulkanometrycznych otrzymanych mieszanek kauczukowych. Badania wykazały, że w przypadku materiałów na bazie kauczuku naturalnego optymalny czas wulkanizacji wyniósł ok. 5 minut, natomiast dla mieszanek na bazie kauczuku butadienowo-styrenowego w zależności od zastosowanego środka przeciwstarzeniowego czas wulkanizacji wynosił od 8 do 14 minut. W Tabeli 2 przedstawiono wyniki badań przebiegu wulkanizacji. Ponadto zauważono, że mieszanki kauczuku naturalnego charakteryzują się większym momentem skręcającym niż mieszanki kauczuku butadienowo-styrenowego.

Spektroskopia FTIR jest prostą techniką analityczną stosowaną m.in. w morfologii elastomerów [14]. Analiza FTIR została wykorzystana w celu sprawdzenia zmian intensywności pasm absorpcji głównych grup funkcyjnych w trakcie procesu starzenia oraz w celu potwierdzenia struktury chemicznej przygotowanych materiałów. Uzyskane widma wulkanizatów na bazie NR przedstawiono na Rysunku 1. Nie zaobserwowano znaczących różnic w strukturze chemicznej otrzymanych materiałów. W zakresie liczby falowej 3640–3070 cm^{-1} zaobserwowano występowanie pasma absorpcyjnego pochodzącego od drgań ugrupowań N–H, które występują w strukturze chemicznej stosowanych przeciwutleniaczy. Zakres ten odpowiada również drganiom rozciągającym grupy O–H. Multipletowe pasmo w zakresie liczby falowej 3046–2750 cm^{-1} pochodzi od drgań rozciągających ugrupowania CH_3 , CH_2 , CH , które są obecne w strukturze kauczuku naturalnego [15, 16]. Wiązania te nie zostały naruszone w wyniku procesu starzenia. W zakresie liczby falowej 1760–1690 cm^{-1} zaobserwowano pasmo pochodzące od drgań grupy C=O. Intensywność tego pasma oraz pasma pochodzącego od drgań C=C rośnie wraz z wydłużeniem czasu starzenia próbki, niezależnie od zastosowanego antydegradanta. Świadczy to o tworzeniu się związków karbonylowych, takich jak ketony bądź estry, a także rozrywaniu łańcucha głównego kauczuku podczas procesu starzenia cieplnego. Drgania rozciągające pochodzące

minutes for styrene-butadiene rubber blends, depending on the anti-aging agent used. Table 2 presents the optimal results of the vulcanization process. Moreover, it was noted that natural rubber blends have a higher torsional moment than styrene-butadiene rubber blends.

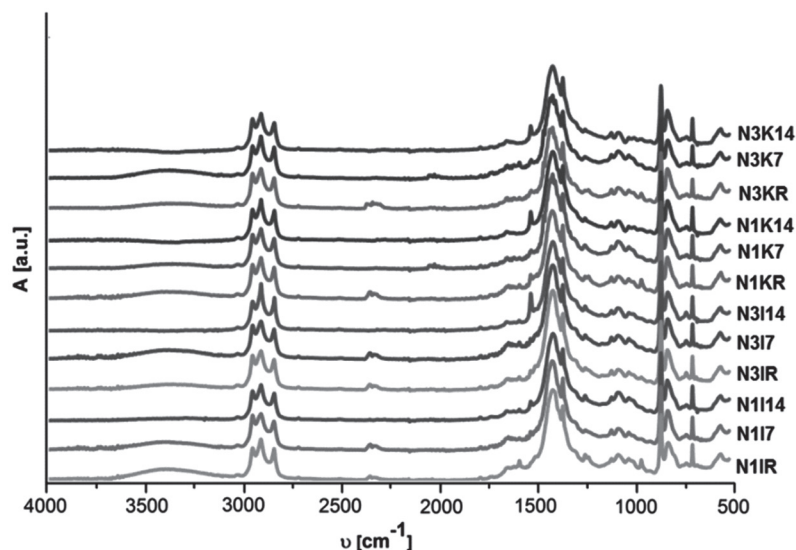
FTIR spectroscopy is a simple analytical technique used in the morphology of elastomers [14]. FTIR analysis was used to check the changes in the intensity of absorption bands of the main functional groups during the ageing process and to confirm the chemical structure of the prepared materials. The obtained spectra of NR-based vulcanizates are shown in Figure 1. No significant differences in the chemical structure of the obtained materials were observed. In the range of wave number 3640–3070 cm^{-1} the occurrence of absorption band was observed, which originated from vibrations of the N–H group, which occur in the chemical structure of the antioxidants used. This range also corresponds to the stretching vibrations of O–H group. The multiplet band in the wave number range of 3046–2750 cm^{-1} originates from the tensile vibrations of CH_3 , CH_2 , CH groups, which are present in the structure of natural rubber [15, 16]. These bonds were not affected by the ageing process. In the range of wave number 1760–1690 cm^{-1} a band derived from vibrations of C=O group was observed. The intensity of this band and the band derived from C=C vibrations increased with increasing the aging time of the sample, regardless of the anti-degradant used. This indicates the formation of carbonyl compounds, such as ketones or esters, as well as the breaking of the main rubber chain during the thermal ageing process. Tensile vibrations originating from the N=C group were observed in the range of wave number 1620–1560 cm^{-1} . The bands occurring in the range 1600–1580 cm^{-1} correspond to the tensile vibrations C–C occurring in the aromatic ring. However, a narrow band at the wavelength of ca. 815 cm^{-1} originates from the bending vibrations of the group –CH in the chains of polyisoprene [17].

The spectra of mixtures based on styrene-butadiene rubber are shown in Figure 2. As with NR materials, no significant changes in the chemical structure of the materials have been observed. This means that the ageing process did not significantly affect the chemical structure of the material. The band in the wavelength

Tabela 2. Parametry wulkanizacji mieszanek kauczukowych w temperaturze 140°C

Table 2. Parameters of rubber compound vulcanization at temperature 140°C

Parametr wulkanizacji Vulcanization parameter	N1I	N3I	N1K	N3K	S1I	S3I	S1K	S3K
t_{10} [min]	0,1	3,1	2,7	1,8	6,7	5,5	5,2	2,7
t_{50} [min]	3,8	3,5	3,2	2,4	9,2	7,3	6,9	4,2
t_{90} [min]	5,4	5,0	4,6	4,8	14,1	11,0	11,1	8,1
ΔM [dNm]	31,4	31,0	32,0	32,5	22,7	22,2	21,0	23,8



Rysunek 1. Widma FTIR kauczuku naturalnego z IPPD lub K jako substancją przeciwstarzeniową: starzone 7 dni, starzone 14 dni i niestarzone

Figure 1. FTIR spectra of natural rubber with IPPD or K as an anti-aging substance: aged 7 days, aged 14 days and unaged

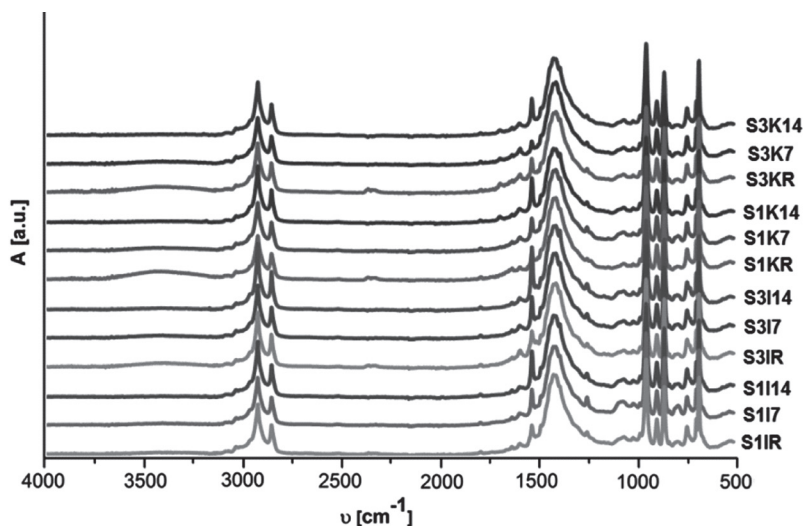
od grupy N=C zaobserwowano w zakresie liczby falowej 1620–1560 cm^{-1} . Pasma występujące w zakresie 1600–1580 cm^{-1} odpowiada drganiom rozciągającym C–C występującym w pierścieniu aromatycznym. Natomiast wąskie pasmo przy długości fali ok. 815 cm^{-1} pochodzi od drgań zginających grupy –CH w łańcuchach poliizoprenu [17].

Widma mieszanek opartych na kauczuku butadienowo-styrenowym przedstawiono na Rysunku 2. Podobnie jak w przypadku materiałów otrzymanych z użyciem NR nie zaobserwowano znaczących zmian w strukturze chemicznej materiałów. Oznacza to, iż proces starzenia nie wpłynął w istotny sposób na strukturę chemiczną materiału. Pasma w zakresie liczby falowej 1660–1560 cm^{-1} przypisano dla drgań rozciągających grup C=O. Zaobserwowano także pasmo w zakresie liczby falowej 1560–1510 cm^{-1} odpowiadające drganiom grup N=C, pochodzących z produktów rozkładu termo-oksydacyjnego. Intensywność tych pasm jest znacznie większa niż w przypadku drgań tych samych grup obecnych w materiałach kauczuku naturalnego. Pasma występujące przy liczbie falowej 990 cm^{-1} i 902 cm^{-1} odpowiadają drganiom zginającym grup C–H [16].

range 1660–1560 cm^{-1} was assigned for tensile vibrations of C=O groups. A band in the range of wave number 1560–1510 cm^{-1} corresponding to vibrations of N=C groups, originating from thermo-oxidative decomposition products, was also observed. The intensity of these bands is much higher than in the case of vibrations of the same groups present in natural rubber materials. The bands occurring at 990 cm^{-1} and 902 cm^{-1} wave number correspond to bending vibrations of C–H groups [16].

For both KN and KSBR vulcanizates, the characteristic vibration band of the C=N group is not observed for reference samples, because this bond occurs in products that are formed during the ageing of amine-based compounds.

Table 4 shows the strength properties of vulcanizates based on natural rubber. Rubber materials after the ageing process, regardless of the antioxidant used, were characterized by lower breaking strength and lower elongation at break compared to reference samples. The smallest decrease in tensile strength after 7 and 14 days of thermal aging was recorded for N3K material in comparison with the unaged material.



Rysunek 2. Widma FTIR kauczuku butadienowo-styrenowego z IPPD lub K jako substancją przeciwstarzeniową: starzone 7 dni, starzone 14 dni i niestarzone

Figure 2. FTIR spectra of styrene-butadiene rubber with IPPD or K as an anti-aging substance: aged 7 days, aged 14 days and unaged

Zarówno dla wulkanizatów KN, jak i KSBR nie obserwuje się pasma charakterystycznego dla drgań grupy C=N w przypadku próbek referencyjnych, ponieważ wiązanie to występuje w produktach, które powstają podczas starzenia związków na bazie amin.

W Tabeli 4 zostały przedstawione właściwości wytrzymałościowe wulkanizatów opartych na kauczuku naturalnym. Materiały gumowe po procesie starzenia bez względu na zastosowany przeciwutleniacz charakteryzowały się mniejszą wytrzymałością na zerwanie oraz mniejszym wydłużeniem przy zerwaniu w porównaniu do próbek referencyjnych. Najmniejszy spadek wytrzymałości na zerwanie po 7 i 14 dniach starzenia cieplnego, w porównaniu do materiału niestarzonego zarejestrowano dla materiału N3K. Potwierdza to, że ekologiczny stabilizator na bazie kalafonii wykazywał wyższą efektywność działania w porównaniu do petrochemicznego IPPD. Wytrzymałość na rozciąganie wulkanizatu N3I zmalała prawie trzykrotnie z 14,6 MPa do 5,7 MPa po 14 dniach starzenia. Wydłużenie czasu starzenia powoduje pogorszenie właściwości mechanicznych wszystkich próbek na bazie kauczuku naturalnego. Zarówno wulkanizaty gumowe z dodatkiem przeciwutleniacza IPPD, jak i K wykazywały średnie wydłużenie przy zerwaniu ok. 500%, które po przeprowadzonym procesie starzenia cieplnego uległo zmniejszeniu. Proces starzenia cieplnego spowodował w większości badanych materiałów obniżenie wartości wydłużenia trwałego po zerwaniu.

Tabela 3. Porównanie własności wytrzymałościowych (σ , ε_b , ε_t) wulkanizatów z NR

Table 3. Comparison of strength properties (σ , ε_b , ε_t) vulcanizates from NR

Materiał Material	σ [MPa]	ε_b [%]	ε_t [%]
N1I R	15,5 ± 0,6	632 ± 7	18,2 ± 1,6
N1I 7	8,7 ± 0,9	530 ± 10	11,2 ± 2,6
N1I 14	8,1 ± 2,1	508 ± 90	15,0 ± 1,9
N3I R	14,6 ± 0,9	626 ± 4	15,9 ± 1,4
N3I 7	10,3 ± 1,5	490 ± 32	12,5 ± 2,3
N3I 14	5,7 ± 0,5	406 ± 10	7,7 ± 5,5
N1K R	13,6 ± 0,5	651 ± 10	13,6 ± 2,4
N1K 7	11,1 ± 1,3	513 ± 36	15,6 ± 1,8
N1K 14	5,1 ± 3,1	362 ± 53	10,3 ± 5,6
N3K R	13,9 ± 0,1	518 ± 22	14,5 ± 6,2
N3K 7	12,2 ± 0,6	499 ± 6	15,9 ± 1,2
N3K 14	10,0 ± 0,4	489 ± 7	23,0 ± 2,3

This confirms that an ecological stabilizer based on rosin showed higher efficiency in comparison to petrochemical IPPD. The tensile strength of N3I vulcanizate decreased almost three times from 14.6 MPa to 5.7 MPa after 14 days of ageing. The mechanical properties of all the samples based on natural rubber deteriorated with the ageing process. Both rubber vulcanizates with addition of antioxidant IPPD and K showed average elongation at break of about 500%, which after the thermal ageing process decreased. The process of thermal ageing resulted in a decrease in the value of permanent elongation after break in most of the materials studied.

The strength properties of vulcanizates based on styrene-butadiene rubber are shown in Table 5. The prepared materials showed the same relationship as the samples based on natural rubber. Extension of aging time caused a decrease in all tested strength parameters. The smallest decrease in tensile strength after 14 days of ageing was observed for S1K. The σ reduction in this case was only 0.3 MPa. Among all KSBR vulcanizates, S1IR material was characterized by the highest elongation at break before thermal ageing at the level of 531%. The lowest one, ε_b (305%), was found for the post aging vulcanizate marked with S3I 14. The aging process for 14 days resulted in a 6-fold increase in the value of permanent elongation for vulcanizate containing 3 phr of antioxidant K.

Tabela 4. Porównanie własności wytrzymałościowych (σ , ε_b , ε_t) wulkanizatów z KSBR

Table 4. Comparison of strength properties (σ , ε_b , ε_t) vulcanizates from KSBR

Materiał Material	σ [MPa]	ε_b [%]	ε_t [%]
S1I R	2,8 ± 0,5	531 ± 52	1,0 ± 0,8
S1I 7	2,3 ± 0,2	370 ± 26	3,9 ± 3,5
S1I 14	2,5 ± 0,4	358 ± 41	6,8 ± 0,8
S3I R	2,4 ± 0,1	525 ± 16	1,1 ± 0,2
S3I 7	2,4 ± 0,1	388 ± 19	4,6 ± 2,1
S3I 14	1,9 ± 0,2	305 ± 50	5,0 ± 1,5
S1K R	2,2 ± 0,1	454 ± 31	1,2 ± 0,8
S1K 7	1,9 ± 0,1	308 ± 21	2,2 ± 1,8
S1K 14	2,0 ± 0,2	315 ± 2	5,3 ± 1,2
S3K R	2,6 ± 0,2	482 ± 31	3,6 ± 0,8
S3K 7	1,9 ± 0,4	318 ± 104	2,9 ± 3,3
S3K 14	1,9 ± 0,3	325 ± 71	6,4 ± 3,2

σ – wytrzymałość na rozciąganie [MPa], ε – wydłużenie względne przy zerwaniu [%], ε_t – wydłużenie trwałe po zerwaniu [%]
 σ – tensile strength [MPa], ε_b – relative elongation at break [%], ε_t – elongation at break [%]

Właściwości wytrzymałościowe wulkanizatów opartych na kauczuku butadienowo-styrenowym przedstawiono w Tabeli 5. Przygotowane materiały wykazały taką samą zależność jak próbki na bazie kauczuku naturalnego. Wydłużenie czasu starzenia spowodowało obniżenie wszystkich badanych parametrów wytrzymałościowych. Najmniejszy spadek wytrzymałości na rozciąganie po procesie starzenia przez 14 dni odnotowano dla materiału S1K. Obniżenie σ w tym przypadku wyniosło tylko 0,3 MPa. Spośród wszystkich wulkanizatów KSBR najwyższym wydłużeniem przy zerwaniu przed procesem starzenia cieplnego na poziomie 531% charakteryzował się materiał S1IR. Natomiast najniższe ϵ_b (305%) wykazał wulkanizat po procesie starzenia oznaczony symbolem S3I 14. Proces starzenia przez 14 dni spowodował zwiększenie wartości wydłużenia trwałego nawet 6-krotnie dla wulkanizatu zawierającego 3 phr przeciwutleniacza K.

Otrzymane wartości twardości, elastyczności przy odbiciu, ścieralności oraz gęstości przygotowanych wulkanizatów kauczuku naturalnego zostały przedstawione w Tabeli 5, natomiast wulkanizatów kauczuku butadienowo-styrenowego w Tabeli 5. Twardość próbek opartych na kauczuku naturalnym starzonych zarówno przez 7, jak i 14 dni uległa niewielkiemu wzrostowi dla wszystkich przygotowanych wulkanizatów gumowych. Zwiększenie ilości przeciwutleniacza z 1 do 3 phr spowodowało nieznaczne zwiększenie twardości materiału. Wzrost twardości powodował także dodatek ekologicznego przeciwutleniacza na bazie kalafonii. Materiały przygotowane z kauczuku butadienowo-styrenowego wykazywały wyższe wartości twardości w porównaniu do wulkanizatów kauczuku naturalnego. Wartości elastyczności przy odbiciu również zależały od czasu starzenia materiału, rodzaju użytego kauczuku oraz przeciwutleniacza. W przypadku wulkanizatów kauczuku naturalnego obserwowano spadek elastyczności wraz ze wzrostem czasu starzenia. Materiały zawierające antydegradant K wykazywały niższe wartości elastyczności w porównaniu do próbek zawierających IPPD. W przypadku wulkanizatów KSBR wzrost czasu starzenia cieplnego spowodował wzrost elastyczności materiałów. Ekologiczny przeciwutleniacz K spowodował mniejszy wzrost ścieralności po procesie starzenia niż przeciwutleniacz IPPD, szczególnie w przypadku materiałów opartych na kauczuku naturalnym. Była także widoczna zależność ścieralności próbki od ilości środka przeciwutleniającego. Im większy udział substancji przeciwstarzeniowej, tym większa ścieralność materiału. Gęstość przygotowanych materiałów była zależna od rodzaju kauczuku, czasu starzenia cieplnego oraz rodzaju przeciwutleniacza. Gęstość próbek nieznacznie wzrosła wraz z wydłużeniem czasu starzenia oraz była większa dla próbek zawierających ekologiczny K i opartych na KSBR.

The obtained values of hardness, impact resilience, abrasion resistance and density of the prepared natural rubber vulcanizates are presented in Table 5, while the values for styrene-butadiene rubber vulcanizates are presented in Table 6. The hardness of the samples based on natural rubber aged for both 7 and 14 days increased slightly for all the prepared rubber vulcanizates. The increase in the amount of antioxidant from 1 to 3 phr caused a slight increase in the hardness of the material. The increase in hardness was also caused by the addition of ecological antioxidant based on rosin. Materials prepared from butadiene-styrene rubber showed higher hardness values in comparison to natural rubber vulcanizates. The values of the impact resilience were also dependent on the ageing time of the material, the type of rubber used and the antioxidant used. In the case of vulcanizates of natural rubber, a decrease in elasticity was observed together with an increase in ageing time. Materials containing K anti-degradant showed lower elasticity values in comparison to the samples containing IPPD. In case of KSBR vulcanizates the increase of thermal ageing time caused the increase of elasticity of the materials. Ecological antioxidant K caused a smaller increase in abrasion resistance after the ageing process than the IPPD antioxidant, especially in the case of materials based on natural rubber. The dependence of the amount of antioxidant in the sample on its abrasiveness was also visible. The higher the proportion of anti-aging agent, the higher the abrasion resistance of the material. The density of the prepared materials depended on the type of rubber, thermal ageing time and type of antioxidant. The density of the samples increased slightly with prolonged ageing time and was higher for samples containing ecological K and based on KSBR.

4. Summary

The vulcanizates of natural rubber and styrene-butadiene rubber containing 1 or 3 phr of K or IPPD antioxidant were obtained. In order to obtain the materials with the best properties, the optimum vulcanization was determined.

Research has shown that the addition of K eco-friendly antioxidant reduces the ageing process of materials based on NR and SBR. FTIR spectra analysis confirmed the chemical bonding of anti-aging agents with elastomeric matrices. An increase in the intensity of absorption of C=O bands during the ageing process indicates that vulcanizates are being degraded. However, the addition of anti-aging agents reduces the intensity of these signals, which confirms the effectiveness of the antioxidants used.

Tabela 5. Zestawienie właściwości mechanicznych (H , η_{osch} , V) i ρ otrzymanych wulkanizatów opartych na kauczuku naturalnym
Table 5. Comparison of mechanical properties (H , η_{osch} , V) and ρ of obtained vulcanizates based on natural rubber

Właściwość Parameter	H [°ShA]	η_{osch} [%]	V [cm ³]	ρ [g/cm ³]
N1I R	54,2 ± 0,7	81,9 ± 0,9	0,205 ± 0,009	1,170 ± 0,024
N1I 7	56,0 ± 0,7	75,8 ± 0,5	0,291 ± 0,007	1,172 ± 0,005
N1I 14	55,3 ± 0,8	79,4 ± 0,9	0,333 ± 0,005	1,186 ± 0,015
N3I R	54,7 ± 0,9	79,7 ± 0,6	0,203 ± 0,011	1,196 ± 0,001
N3I 7	56,2 ± 0,6	77,2 ± 1,1	0,316 ± 0,024	1,201 ± 0,001
N3I 14	56,4 ± 0,5	76,8 ± 1,7	0,348 ± 0,014	1,201 ± 0,007
N1K R	54,2 ± 0,4	81,0 ± 0,9	0,222 ± 0,018	1,197 ± 0,001
N1K 7	54,7 ± 0,8	75,5 ± 0,7	0,275 ± 0,013	1,202 ± 0,001
N1K 14	54,9 ± 0,5	77,4 ± 1,1	0,304 ± 0,008	1,205 ± 0,001
N3K R	55,8 ± 0,9	78,9 ± 0,5	0,225 ± 0,019	1,191 ± 0,001
N3K 7	56,5 ± 0,6	78,4 ± 0,6	0,241 ± 0,012	1,195 ± 0,001
N3K 14	56,4 ± 0,9	77,4 ± 0,9	0,292 ± 0,011	1,198 ± 0,001

H – twardość [°ShA], V – ścieralność [cm³], η_{osch} – elastyczność przy odbiciu [%], ρ – gęstość [g/cm³]
 H – hardness [°ShA], V – abrasiveness [cm³], η_{osch} – impact resilience [%], ρ – density [g/cm³]

Tabela 6. Zestawienie właściwości mechanicznych (H , η_{osch} , V) i ρ otrzymanych wulkanizatów opartych na kauczuku butadienowo-styrenowym
Table 6. Comparison of mechanical properties (H , η_{osch} , V) and ρ of obtained vulcanizates based on styrene-butadiene rubber

Właściwość Parameter	H [°ShA]	η_{osch} [%]	V [cm ³]	ρ [g/cm ³]
S1I R	54,5 ± 0,7	63,6 ± 1,4	0,221 ± 0,022	1,215 ± 0,001
S1I 7	56,4 ± 0,9	64,0 ± 0,6	0,227 ± 0,010	1,218 ± 0,001
S1I 14	54,8 ± 0,6	66,7 ± 0,6	0,228 ± 0,009	1,221 ± 0,001
S3I R	53,0 ± 0,4	64,0 ± 1,9	0,234 ± 0,008	1,216 ± 0,001
S3I 7	57,6 ± 0,5	65,2 ± 0,7	0,257 ± 0,015	1,216 ± 0,026
S3I 14	58,0 ± 0,7	66,3 ± 0,9	0,252 ± 0,014	1,222 ± 0,001
S1K R	55,8 ± 0,5	64,8 ± 1,5	0,252 ± 0,002	1,211 ± 0,001
S1K 7	57,6 ± 0,6	66,6 ± 0,8	0,284 ± 0,023	1,215 ± 0,001
S1K 14	60,1 ± 0,4	66,8 ± 1,0	0,296 ± 0,023	1,216 ± 0,001
S3K R	57,3 ± 0,3	62,7 ± 1,0	0,280 ± 0,012	1,203 ± 0,004
S3K 7	58,9 ± 0,9	64,3 ± 0,9	0,328 ± 0,002	1,209 ± 0,001
S3K 14	60,7 ± 0,5	66,7 ± 0,8	0,339 ± 0,007	1,210 ± 0,001

4. Podsumowanie

Otrzymano wulkanizaty kauczuku naturalnego i kauczuku butadienowo-styrenowego zawierające 1 lub 3 phr przeciwutleniacza K lub IPPD. W celu uzyskania materiałów o najlepszych właściwościach wyznaczono optimum wulkanizacji.

Badania wykazały, iż dodatek ekologicznego przeciwutleniacza K ogranicza proces starzenia materiałów opartych na NR i SBR. Analiza widm FTIR potwierdziła chemiczne związanie środków

With the increase of thermal ageing time, the hardness of the material increased and the abrasion resistance of all rubber vulcanizates also was increased. On the other hand, the impact resilience increased only for KSBR vulcanizates. The addition of eco-friendly K antioxidant caused a smaller increase in the abrasion resistance of materials after the ageing process and a lower percentage of deterioration of mechanical properties, which also confirms its stabilizing effect.

To sum up, K antioxidant, which is a substance of natural origin, can be successfully used as an

przeciwstarzeniowych z osnowami elastomerowymi. Wzrost intensywności absorpcji pasm pochodzących od C=O podczas procesu starzenia wskazuje, że dochodzi do degradacji wulkanizatów. Jednak dodatek środków przeciwstarzeniowych powoduje obniżenie intensywności tych sygnałów, co potwierdza skuteczność działania zastosowanych antyutleniaczy.

Wraz ze wzrostem czasu starzenia cieplnego nastąpił wzrost twardości materiału oraz wzrost ścieralności dla wszystkich przygotowanych wulkanizatów gumowych. Natomiast elastyczność przy odbiciu wzrosła tylko dla wulkanizatów KSBR. Dodatek ekologicznego antyutleniacza K spowodował mniejszy wzrost ścieralności materiałów po procesie starzenia oraz procentowo mniejsze pogorszenie właściwości mechanicznych, co również potwierdza jego działanie stabilizujące.

Przeciwutleniacz K, który jest substancją pochodzenia naturalnego, może być z powodzeniem stosowany jako środek przeciwstarzeniowy w wulkanizatach z kauczuku naturalnego oraz butadienowo-styrenowego jako substytut antydegradantów syntetycznych.

anti-aging agent in natural rubber and styrene-butadiene rubber vulcanizates as a substitute for synthetic anti-degradation agents.

Literatura/Literature

1. Narathichat M., Sahakaro K., Nakason C., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2010, **115**, 1702–1709.
2. Tunlert A., Prasassarakich P., Poompradub S., *Mater. Chem. Phys.*, 2016, **173**, 78–88.
3. Hawkins W.L., *Polymer Degradation and Stabilization*, 3, Springer, Berlin, 1984, 119.
4. Gijsman P., Meijers G., Vitarelli G., *Polym. Deg. Stab.*, 1999, **65**, 433–441.
5. White J. R., Turnbull A., *J. Mat. Sci.*, 1994, **29**, 584–613.
6. Baldwin J.M., Bauer D.R., Ellwood K.R., *Polym. Deg. Stab.*, 2007, **92**, 103–109.
7. Li G.Y., Koenig J.L., *Rubber Chem. Technol.*, 2005, **78**, 355–390.
8. Abad L.V., Rellve L.S., Aranilla C.T., Aliganga A.K., San Diego C.M., Dela Rosa A.M., *Polym. Deg. Stab.*, 2002, **76**, 275–279.
9. Wang Y.H., Zhang X.R., Liu C.C., Hao X.G., *Plast Rubber Compos*, 2015, **44**, 330–338.
10. Scott G., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1988, **61**, 165–170.
11. Kawasaki Y., Umemura T., Saito M., Momma J., Matushima Y., Sekiguchi H., Kurokawa Y., *J. Toxicol. Sci.*, 1998, **23**, 53–68.
12. Iatropoulos M.J. Williams G.M., Wang C.X., Brunnemann K.D., Leber A.P., *Exp. Toxic. Pathol.*, 1997, **49**, 153–165.
13. Gregorová A., Košíková B., Moravčík R., *Polym. Deg. Stab.*, 2006, **91**, 229–233.
14. Tur Rasool R., Wang S., Zhang Y., Li Y., Zhang G., *Constr. Build. Mater.*, 2017, **145**, 126–134.
15. Pal K., Rajasekar R., Kang D.J., Zhang Z.X., Pal S.K., Das C.K., Kim J.K., *Mater. Des.*, 2010, **31**, 677–686.
16. Gunasekaran S., Natarajan R.K., Kala A., *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc*, 2007, **68**, 323–330.
17. Fernández-Berridi M.J., González N., Mugica A., Bernicot C., *Thermochim. Acta*, 2006, **444**, 65–70.