

Piotr Koziński, Marcin Włoch, Adrianna Kozłowska, Paulina Parcheta, Adam Olszewski, Filip Bagiński, Janusz Datta

Politechnika Gdańska ul. Gabriela Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk

janusz.datta@pg.edu.pl

Wytwarzanie i wybrane właściwości kompozycji kauczukowych z regenerowaną celulozą

Celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu regenerowanych włókien wiskozowych (dodanych w ilości 10, 20, 30 phr) jako proekologicznego napełniacza na wybrane właściwości kompozycji na osnowie kauczuku naturalnego. Dla każdej z wyżej wymienionych proporcji otrzymano materiały wulkanizowane przez 5, 10, 15, 20 minut. Uzyskane materiały poddano statycznej próbie rozciągania, badaniu elastyczności przy odbiciu metodą Schoba, twardości metodą Shore'a oraz pomiarom ścieralności. Wyniki badań zostały porównane z materiałem referencyjnym, który nie zawierał dodatku włókien wiskozowych. Stwierdzono, że wzrost zawartości włókien obniża wytrzymałość na rozciąganie oraz elastyczność przy odbiciu, ale powoduje wzrost twardości, wydłużenia trwałego, wydłużenia przy zerwaniu oraz modułów przy wydłużeniu 100, 200 i 300%.

Słowa kluczowe: kauczuk naturalny, elastomery kauczukowe, kompozycje elastomerowe, właściwości mechaniczne, włókna wiskozowe, celuloza.

Preparation and selected properties of rubber compositions with regenerated cellulose

The aim of this study was to investigate the effect of regenerated viscose fibers (added in an amount of 10, 20, 30 phr) as a pro-ecological filler on selected properties of the composition based on natural rubber. Materials vulcanized for 5, 10, 15, 20 minutes were obtained for each of the above-mentioned proportions. The obtained materials were subjected to a static tensile test, rebound resilience test using the Schob method, hardness by the Shore method and abrasion test using Schopper-Schlobach apparatus. Test results were compared with reference material, which did not contain the addition of viscose fibers. It was observed that the increase in fiber content reduces tensile strength and rebound resilience, but also causes increase of the hardness, permanent elongation, elongation at break and modules at 100, 200 and 300% elongation.

Keywords: natural rubber, rubber elastomers, elastomer compositions, mechanical properties, viscose fibers, cellulose.

1. Wprowadzenie

Kauczuk naturalny jest jednym z najczęściej wykorzystywanych materiałów elastomerowych. Wynika to z dostępności kauczuku, mało skomplikowanego procesu przetwórstwa i wielu zastosowań wulkanizatów na bazie kauczuku naturalnego (NR). Wyroby z kauczuku naturalnego znalazły zastosowanie w przemyśle opornikarskim, przy produkcji taśm przenośnikowych, węży, amortyzatorów, izolacji kabli, uszczelki [1–3].

Sam kauczuk naturalny nie wykazuje dużej wytrzymałości na rozciąganie, twardości czy elastyczności. Zastosowanie podczas przetwórstwa odpowiednich dodatków takich jak, np. siarka, aktywatory i przyspieszające wulkanizacji, napełniacze, uniepalniacze,

1. Introduction

Natural rubber is one of the most commonly used elastomer materials, due to high technological properties and a wide spectrum of applications of vulcanizates based on NR (natural rubber). Natural rubber products have found application in the tire industry, in the production of conveyor belts, hoses, shock absorbers, cable insulation and seals [1–3]. Natural rubber alone does not show beneficial properties, such as e.g. high tensile strength, hardness or flexibility, which is why appropriate processing additives such as sulfur, vulcanization activators and accelerators, fillers, flame retardants, antioxidants, stabilizers etc. are added to blends. The most popular method of

przeciwutleniacze, stabilizatory itp. nadaje temu materiałowi pożądane właściwości. Najpopularniejszą metodą modyfikowania właściwości wulkanizatów jest wprowadzenie napełniaczy do matrycy kauczukowej [4, 5]. W przemyśle gumowym napełniacze można podzielić na dwie grupy – napełniacze proszkowe i włókniste. W zależności od wielkości cząstek napełniaczy możemy wyróżnić napełniacze w skali makro- oraz nano- [6, 7].

Ze względu na łatwą dostępność, niską cenę, a także wpływ na poprawę właściwości wulkanizatów najbardziej popularnym napełniaczem jest sadza [4, 5, 8]. Wraz z rozwojem przemysłu gumowego zaczęto stosować takie substancje jak krzemionka [8–10], talk [11], mika [11], węglan wapnia [12, 13] krzemiany, kaolin [14], tlenki niektórych metali [15] oraz kreda [16].

Do modyfikacji właściwości kompozycji polimerowych bardzo często stosuje się napełniacze włókniste, co wynika z bardzo korzystnego oddziaływania włókien na właściwości zmodyfikowanego tworzywa. Zbrojenie włókniste zmniejsza pęczanie, obniża skurcz i rozszerzalność cieplną, jak również skłonność do pęknięcia. Ponadto zaletą tego połączenia jest mała gęstość i wzrost wytrzymałości. Wzrost właściwości wynika z prawa addytywności cech komponentów mieszaniny. To zjawisko opisuje opracowane przez Nielsena równanie, które określa, w jaki sposób sumują się moduły E składników kompozytu w oparciu o zasadę addytywności [17].

Dobór odpowiedniego typu włókna daje możliwość dowolnej modyfikacji właściwości kompozycji. Do głównych czynników mających istotny wpływ na właściwości otrzymanego materiału zalicza się geometrię, orientację, ilość, fizykochemiczny charakter powierzchni włókien, a także ich skłonność do aglomeracji [17, 18]. Odpowiednie dobranie rodzaju włókien do danego polimeru ma ogromny wpływ na późniejsze właściwości otrzymanego materiału. Podczas wyboru włókna należy rozważyć takie zagadnienia, jak wymagane właściwości otrzymanego materiału, późniejsze zastosowanie, wpływ na środowisko, możliwość recyklingu oraz wpływ na proces przetwórczy tworzywa. W produkcji kompozycji i kompozytów polimerowych najczęściej stosuje się włókna sztuczne, w tym: szklane [19, 20], węglowe [21, 22] oraz aramidowe [23–25]. Jednak powoli odchodzi się od stosowania włókien syntetycznych, ponieważ wywierają one negatywny wpływ na środowisko. Co więcej, sztuczne włókna mineralne mogą stanowić zagrożenie dla życia lub zdrowia ludzi narażonych na kontakt z nimi.

Głównymi zaletami włókien naturalnych jest ich łatwa dostępność, mała gęstość, niska cena, biodegradowalność, a także fakt, że podczas pęknięcia nie powstają ostre krawędzie i odłamki. Największymi wadami tych włókien jest wysoka chłonność wody oraz niestabilność ich właściwości i wymiarów [4, 6, 17, 26]. W literaturze opisane są kompozycje i kompozyty polimerowe zawierające materiały włókniste naturalne otrzymywane z szału [27, 28], kenafu [29, 30], juty

improving the properties of vulcanizates is the addition of fillers [4, 5].

In the rubber industry, fillers can be divided into two groups – powder and fiber fillers. Depending on the particle size of the fillers, we can distinguish fillers on a macro- and nano-scale [6, 7].

Due to its easy availability, low price and beneficial effect on the properties of vulcanizates, the most popular filler is carbon black [4, 5, 8]. With the development of the rubber industry, such substances were started to be used: silica [8–10], talc [11], mica [11], calcium carbonate [12, 13] silicates, kaolin [14], metal oxides [15] and chalk [16].

Fibrous fillers are commonly used to modify the properties of polymer compositions, which results from the beneficial influence of fibers on the properties of the modified material. Fibrous reinforcement reduces creep, shrinkage and thermal expansion as well as a tendency to crack. In addition, the advantage of this combination is low density and increased mechanical strength. The increase of properties results from the additivity law of the components of the mixture. This phenomenon is described by the equation developed by Nielsen, which determines how the E modules of the composite components can be added up [17].

Addition of the right type of fiber gives us the ability to modify the properties of the composition. The main factors having a significant impact on the properties of the obtained material include geometry, orientation, quantity, physicochemical nature of the fiber surface and their tendency to agglomerate [17, 18]. Appropriate selection of the type of fiber for a certain polymer has a huge impact on the subsequent properties of the obtained material. During choosing a fiber, issues such as the required properties of the obtained material, environmental impact, recycling options, and impact on the plastic processing should be considered.

In the production of polymer compositions and composites, the most commonly used synthetic fibers are glass [19, 20], carbon [21, 22] and aramid fibers [23–25]. However, the usage of synthetic fibers is slowly decreasing because of their negative impact on the natural environment. Moreover, synthetic mineral fibers can be hazardous for human during exposure.

The main advantages of natural fibers are their easy availability, low density, low price, biodegradability, as well as the fact that during cracking process no sharp edges and debris are formed. The biggest disadvantages of these fibers are high water absorption, difficult processing and instability of their properties and dimensions [4, 6, 17, 26]. There are reports that natural fibrous materials derived from sisal [27, 28], kenaf [29, 30], jute [31, 32], hemp [33], bamboo [34], wood fibers, coconut fibers and rice husk can be used in polymer compositions and composites.

Nowadays, scientists are focusing on using raw materials of natural origin to obtain new products. Due to the growing problem related to environmental

[31, 32], konopi [33], bambusa [34], włókien drzewnych, włókna kokosowego oraz łusek ryżowych.

Obecnie naukowcy skupiają się na wykorzystywaniu surowców pochodzenia naturalnego do otrzymywania nowych materiałów. Ze względu na nasilający się problem związany z ochroną środowiska naturalnego, wyczerpywaniem zasobów gazu ziemnego, ropy naftowej i węgla, głównym celem inżynierii materiałowej i technologii chemicznej jest odkrywanie jak najszerszego zastosowania surowców odnawialnych [35]. Jednym z takich rozwiązań może być zastosowanie włókien z regenerowanej celulozy – wiskozy.

Obecnie włókna celulozowe są jednym z najpopularniejszych surowców przemysłu włókienniczego. Włókna wytwarzane metodą wiskozową stanowią znaczącą większość w porównaniu do reszty otrzymywanych sztucznych włókien celulozowych. Celuloza oraz produkt powstały w wyniku jej chemicznego przetworzenia – celuloza regenerowana to dobra alternatywa dla wzmocnień z włókna szklanego lub węglowego. Włókno wiskozowe jest tanie, jego odpady nie stanowią tak dużego problemu, jak odpady włókien węglowych i szklanych. Ponadto przy odpowiednim doborze środków zwiększających adhezję włókna wiskozowego do matrycy polimerowej, można otrzymać kompozyt polimerowy o lepszych właściwościach niż ten z wykorzystaniem włókien węglowych lub szklanych [7, 36]. Do podstawowych typów włókien wiskozowych zaliczane są włókna: klasyczne, kordowe oraz modalne (polinozowe i typu HWM – *High Wet Modulus*) [18].

Włókna klasyczne są produkowane w postaci ciętej i ciągłej (sztuczny jedwab i przędza kordowa). Włókna cięte oraz sztuczny jedwab znalazły zastosowanie w produkcji odzieży i dekoracji, natomiast przędza kordowa sprawdza się przy produkcji opon samochodowych, sznurków itd.

Włókna II generacji: cięte Modal i ciągłe Kord Super zostały udoskonalone i znalazły zastosowanie również w przemyśle technicznym. Włókna modalne polinozowe mają wyższą wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu. Mają również zwiększoną odporność na działanie roztworów alkalicznych. Włókna HWM charakteryzuje większa elastyczność i wydłużenie przy zerwaniu w porównaniu do włókien polinozowych. Włókna typu Kord Super cechuje wysoka wytrzymałość na rozciąganie, zginanie i obciążenia dynamiczne. Wszystkie typy włókien wiskozowych charakteryzuje mała sprężystość, duża sorpcja wilgoci (nawet do 12–13%) i brak termoplastyczności [36].

protection, depletion of natural gas, oil and coal resources, the main goal of material engineering and chemical technology is to discover the widest possible use of renewable raw materials [35]. One of solutions of this problem may be the use of regenerated cellulose – viscose fibers.

Currently, cellulose fibers are one of the most popular raw materials of the textile industry. The fibers formed by viscose method make up the majority of all produced artificial cellulose fibers. Cellulose and the product resulting from its chemical processing – regenerated cellulose is a good alternative to fiberglass or carbon fiber reinforcements. Moreover, the right selection of agents increasing the adhesion of viscose fiber to the polymer matrix, allow obtaining of polymer composites with better properties than that using carbon or glass fibers [7, 36]. The basic types of viscose fibers are: classic, cord and modal (polinose and HWM – High Wet Modulus) [18].

Classic fibers are produced in cut and continuous forms (rayon and cord yarn). Staple fibers and rayon have found application in the production of clothing and decorations, while cord yarn works in the production of car tires, cords etc. Generation II fibers: Modal cut and continuous Kord Super have been improved and have also found application in the technical industry. Polynose modal fibers have a higher tensile strength and elongation at break. They also have increased resistance to alkaline solutions. HWM fibers are characterized by higher elasticity and elongation at break compared to polinose fibers. Kord Super fibers are characterized by high tensile strength, bending and dynamic loads. All types of viscose fibers are characterized by low elasticity, high moisture sorption (up to 12–13%) and lack of thermoplasticity [36].

2. Experimental part

2.1. Materials

The rubber mixtures were prepared using natural rubber ribbed smoked sheets (RSS1) (Torimex Chemicals, Poland), stearic acid (Brenntag, Poland), zinc oxide (Brenntag, Poland), AR stabilizer (Brenntag, Poland), T accelerator (Brenntag, Poland), rhombic sulfur (Torimex Chemicals, Poland), glycerolizate (made of solid polyurethane, with a polyurethane (PU) to waste glycerin ratio of 8:1, $\eta = 0.55 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ in 70°C , $\rho = 1.182 \text{ g/cm}^3$, $M_n = 792 \text{ g/mol}$) as a plasticizer (Gdańsk University of Technology, Poland) and viscose fiber Cordenka700 Super3 ($\sigma = 770 \text{ MPa}$, $\varepsilon = 12.7\%$, Cordenka GmbH, Germany) as a filler. Four mixtures with different content of viscose fibers 10 parts per hundred (phr) (MMC10), 20phr (MMC20), 30phr (MMC30) and

2. Część doświadczalna

2.1. Materiały

Mieszanki zostały przygotowane z wykorzystaniem kauczuku naturalnego w postaci wędzonych rowkowych płyt RSS1 (Torimex Chemicals, Polska), kwasu stearynowego (Brenntag, Polska), tlenku cynku (Brenntag, Polska), stabilizatora AR (*N*-fenylo- β -naftyloamina) (Brenntag, Polska), przyspieszacza T (disiarczek tetrametylotiuramu) (Brenntag, Polska), siarki rombowej (Torimex Chemicals, Polska), glicerolizatu (wytworzonego z litego poliuretanu, o stosunku poliuretanu (PU) do gliceryny odpadowej wynoszącym 8:1, $\eta = 0,55 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ w 70°C , $\rho = 1,182 \text{ g/cm}^3$, $M_n = 792 \text{ g/mol}$) jako plastyfikatora (Politechnika Gdańska, Polska) oraz włókien wiskozowych Cordenka700 Super3 (średnia długość 4 mm, $\sigma = 770 \text{ MPa}$, $\varepsilon = 12,7\%$) (Cordenka GmbH, Niemcy) jako napełniacza. Wytworzono 3 mieszanki o różnej zawartości włókien wiskozowych 10 phr (MMC10), 20 phr (MMC20), 30 phr (MMC30), a także próbkę referencyjną niezawierającą napełniacza (MM0). Mieszankę otrzymano za pomocą walcarki firmy BUZULUK KOMOROV U HORVIC typu 14201/P2 o frykcji 1,06. Kauczuk naturalny przed przystąpieniem do przygotowywania mieszanek został wstępnie uplastyczniony przez wygrzanie go w suszarce w temperaturze 50°C przez 15 minut. Na początku przygotowano przedmieszkę, w skład której wchodził kauczuk naturalny, kwas stearynowy oraz

a reference sample without filler (MM0) were prepared.

The rubber mixtures were obtained using a rolling mill from BUZULUK KOMOROV U HORVIC type 14201 / P2 with fraction 1.06. Natural rubber was pre-plasticized by heating it in an oven at 50°C for 15 minutes before preparing the mixtures. At the beginning, the masterbatch was prepared, which included natural rubber, stearic acid and zinc oxide, which was then divided into smaller parts. Specific amounts of AR stabilizer, glycerolysate, viscose fiber, T accelerator, and sulfur were added to each part of the masterbatch. The prepared formulation is shown in Table 1. The fibers were dried for 5 hours in a circulating air dryer at 100°C in order to remove moisture. The vulcanized rubbers were obtained on the ZUP Nysa hydraulic press, type N512-40, at a temperature of 150°C and a pressure of 5 MPa. Samples were vulcanized for 5, 10, 15 and 20 minutes.

2.2. Methods

The static tensile test was carried out using a Zwick / Roell Z020 testing machine in accordance with PN-ISO 1789:2009. The stretching speed was 300 mm/min. The hardness of vulcanizates was determined using the Shore method using an Zwick / Roell A type 3130 electronic hardness tester in accordance with the PN-ISO 868:2005. Abrasion testing of materials was

Tabela 1. Skład mieszanek kauczukowych

Table 1. Composition of rubber mixtures

Symbol mieszanki Mixture symbol	MM0 [phr]	MMC10 [phr]	MMC20 [phr]	MMC30 [phr]
Kauczuk naturalny Natural rubber	100	100	100	100
Kwas stearynowy Stearic acid	3	3	3	3
Tlenek cynku Zinc oxide	5	5	5	5
Stabilizator AR AR Stabilizer	1,5	1,5	1,5	1,5
Przyspieszcz T T Accelerator	0,5	0,5	0,5	0,5
Włókna wiskozowe Cordenka 700 Super3 Viscose fibers Cordenka 700 Super3	0	10	20	30
Glicerolizat Glycerolysate	1	1	1	1
Siarka Sulphur	3	3	3	3

tlenek cynku, którą następnie podzielono na mniejsze części. Do każdej z części przedmieszki dodano określone ilości stabilizatora AR, glicerolizatu, włókna wiskozowego, przyspieszacza T oraz siarki. Receptury przedstawiono w Tabeli 1. Włókna przed wprowadzeniem na walcarkę suszono przez 5 godzin w suszarce z obiegiem powietrza w temperaturze 100°C, w celu usunięcia wilgoci. Otrzymane mieszanki kauczukowe wulkanizowano w prasie hydraulicznej ZUP Nysa typ N512-40, w temperaturze 150°C pod ciśnieniem 5 MPa. Próbkę wulkanizowano przez 5, 10, 15 i 20 minut.

2.2. Metodyka badań

Statyczną próbę rozciągania przeprowadzono za pomocą maszyny wytrzymałościowej Zwick/Roell Z020 zgodnie z normą PN-ISO 1789:2009. Szybkość rozciągania wynosiła 300 mm/min. Twardość wulkanizatów określono za pomocą metody Shore'a z zastosowaniem elektronicznego twardościomierza Zwick/Roell typu A model 3130 zgodnie z normą PN-ISO 868:2005. Badanie ścieralności elastomerów gumowych przeprowadzono zgodnie z normą PN-ISO 4649:2007 za pomocą aparatu Schoppera-Schlobacha firmy Louis Schopper-Leipzig o drodze ścierania wynoszącej 40 metrów. Pomiar elastyczności przy odbiciu przeprowadzono zgodnie z normą PN-C-04255:1997, przy użyciu aparatu Schoba firmy Louis Schopper-Leipzig. Gęstość otrzymanych materiałów wyznaczono za pomocą wagi hydrostatycznej firmy RADWAG AS 310.R2 zgodnie z normą PN-ISO 2781:1996. Pomiary gęstości prowadzono w metanolu. Wszystkie badania przeprowadzono w temperaturze pokojowej.

3. Wyniki badań i dyskusja

Na podstawie wyników zamieszczonych w Tabeli 2 można stwierdzić, że wzrost ilości napełniacza wpływa niekorzystnie na wytrzymałość na rozciąganie wulkanizatów szczególnie dla układów najkrócej wulkanizowanych. W pozostałych przypadkach pokrywanie się zakresów błędu wyznaczenia oraz fluktuacja wartości średniej σ uniemożliwiają zaobserwowanie jednoznacznego trendu. Dla materiału o zawartości 30 phr włókien, wulkanizowanego 20 minut, średnia wartość wytrzymałości na rozciąganie zmalała o 43% w stosunku do próbki referencyjnej wulkanizowanej w tym samym czasie. Nie zaobserwowano również tendencji, w której widoczny jest spadek wytrzymałości wraz ze wzrostem czasu wulkanizacji w obrębie próbek o tej samej ilości napełniacza.

carried out in accordance with the PN-ISO 4649:2007 using a Schopper-Schlobach apparatus, Louis Schopper-Leipzig, with a wear path of 40 meters. The rebound resilience was determined in accordance with the PN-C-04255:1997, using a Schob apparatus, Louis Schopper-Leipzig. The density of the obtained materials was determined using a RADWAG AS 310.R2 hydrostatic balance in accordance with the PN-ISO 2781:1996 in methanol. All measurements were carried out in room temperature.

3. Result and discussion

Based on the results in Table 2, it can be stated that the increase in the amount of filler adversely affects the strength of vulcanizates, especially for the shortest vulcanized systems. In other cases, the overlapping ranges of the error and the fluctuation of the average value σ make it impossible to observe a clear trend. For material with 30 phr of fiber vulcanized for 20 minutes, the average value of the tested property decreased by 43% in comparison to the reference sample vulcanized for the same time. There was also no tendency in which a decrease in tensile strength was seen as the vulcanization time increased within samples with the same amount of filler.

The Table 2 also presents the average values of the maximum elongation at break of the samples during the static tensile test. It was observed that the increase in the amount of filler and vulcanization time in vulcanizate samples affects the change in maximum elongation at break; however, statistical analysis of the results is not possible – due to fluctuations in the value of the average maximum elongation at break and the occurring measurement error. These fluctuations and measurement error can be caused by uneven fiber dispersion in the polymer matrix. The highest elongation at break value of 752.9% was observed in a sample containing 20 phr of filler vulcanized for 20 minutes and the lowest elongation at break sample of 565.4% for sample without filler vulcanized for 5 minutes.

Analyzing the results of permanent elongation after break, it was not found that the vulcanization time had a significant effect on this parameter. However, the relationship between the permanent elongation and the content of viscose fiber in the material is visible. The increase in the content of these fibers significantly increases the value of permanent elongation for each obtained material. The lowest permanent elongation after break has material without a viscose filler with a vulcanization time of 20 minutes (approx. 8%), and the highest has a material with 30 phr of filler and vulcanization time of 20 minutes (approx. 55%). Such value of these parameters is caused by the fact that

Tabela 2. Właściwości wytrzymałościowe przy rozciąganiu otrzymanych wulkanizatów
Table 2. Tensile properties of vulcanizates

Symbol wulkanizatu Vulcanizate symbol	t [min]	σ [MPa]	ε [%]	ε_t [%]
MM0	5	16,95 ± 0,29	565,4 ± 40,8	13,0 ± 1,8
	10	15,13 ± 0,51	658,8 ± 11,3	9,7 ± 0,1
	15	14,10 ± 0,93	698,6 ± 18,2	10,3 ± 0,9
	20	15,23 ± 0,55	707,9 ± 4,2	7,6 ± 1,2
MMC10	5	14,04 ± 0,91	647,3 ± 9,1	21,1 ± 3,4
	10	12,41 ± 1,58	657,5 ± 36,1	19,3 ± 3,7
	15	9,94 ± 1,63	643,7 ± 21,8	16,0 ± 1,9
	20	6,99 ± 1,24	604,5 ± 26,3	22,0 ± 3,6
MMC20	5	12,34 ± 0,34	621,0 ± 26,5	39,5 ± 0,8
	10	11,98 ± 1,05	619,1 ± 36,5	38,9 ± 1,4
	15	11,01 ± 0,39	725,4 ± 14,8	42,1 ± 1,9
	20	9,65 ± 0,32	752,9 ± 5,1	32,4 ± 0,5
MMC30	5	10,28 ± 2,17	682,0 ± 26,8	41,7 ± 3,6
	10	9,92 ± 1,14	708,8 ± 22,6	45,8 ± 4,8
	15	9,36 ± 0,49	694,5 ± 36,2	52,3 ± 4,2
	20	6,57 ± 2,47	708,7 ± 58,9	54,5 ± 6,7

σ – wytrzymałość na rozciąganie [MPa], ε – wydłużenie względne przy zerwaniu [%], ε_t – wydłużenie trwałe po zerwaniu [%],
 t – czas wulkanizacji [min]

σ – tensile strength [MPa], ε – elongation at break [%], ε_t – permanent elongation after rupture [%], t – vulcanization time [min]

W Tabeli 2 przedstawiono średnie wartości maksymalnego wydłużenia przy zerwaniu próbek podczas statycznej próby rozciągania. Zaobserwowano, iż wzrost ilości napełniacza oraz czasu wulkanizacji w próbkach wulkanizatu wpływa na zmianę wydłużenia maksymalnego przy zerwaniu, jednak analiza statystyczna wyników nie jest możliwa, co jest spowodowane fluktuacjami wartości średniej maksymalnego wydłużenia przy zerwaniu oraz występujący błąd pomiarowy. Te fluktuacje oraz błąd pomiarowy mogą być spowodowane nierównomierną dyspersją włókien w matrycy polimerowej. Największą wartością wydłużenia przy zerwaniu wynoszącą 752,9% charakteryzowała się próbka zawierająca 20 phr napełniacza wulkanizowana przez 20 minut a najmniejszą – wynoszącą 565,4%, próbka bez napełniacza wulkanizowana w czasie 5 minut.

Analizując wyniki wydłużenia trwałego po zerwaniu, nie stwierdzono, aby czas wulkanizacji wywierał wyraźny wpływ na wydłużenie trwałe wulkanizatów. Widoczna jest natomiast zależność wydłużenia trwałego od zawartości włókna wiskozowego w materiale. Wzrost zawartości tych włókien wyraźnie zwiększa

the high content of the filler limits the reversibility of deformation, by hindering the return of polymer chains to their original swollen form.

According to results showed in Table 3, for materials without filler, a decrease in the M_{100} , M_{200} , M_{300} modules was observed with the increase of vulcanization time. Samples vulcanized for 15 and 20 minutes had slightly lower module values than those for the vulcanization time of 5 and 10 minutes. However, a slight increase in the value of individual modules with an increase of the amount of fibers can be noticed. This means that used of the filler increases the stiffness of natural rubber vulcanizates at selected elongations. A decrease of 10% σ was considered to indicate that the optimum vulcanization time was exceeded. Analyzing the obtained data, it was found that vulcanization during 5–10 min is optimal for the samples tested. The reason for the decrease in σ may be the phenomenon of reversion [37, 38].

Analyzing the results in Table 4 it was noted that the hardness of the tested vulcanizates is increasing with the filler content in the form of viscose fibers. The highest hardness values were measured for materials

Tabela 3. Moduły wydłużeń 100%, 200% i 300% dla otrzymanych próbek
 Table 3. Tensile stress at 100%, 200% and 300% elongation for prepared samples

Symbol wulkanizatu Vulcanizate symbol	t [min]	$M100%$ [MPa]	$M200%$ [MPa]	$M300%$ [MPa]
MM0	5	$0,87 \pm 0,18$	$1,48 \pm 0,32$	$2,38 \pm 0,61$
	10	$0,75 \pm 0,02$	$1,24 \pm 0,04$	$1,88 \pm 0,09$
	15	$0,71 \pm 0,06$	$1,13 \pm 0,11$	$1,67 \pm 0,19$
	20	$0,73 \pm 0,01$	$1,15 \pm 0,01$	$1,69 \pm 0,02$
MMC10	5	$1,27 \pm 0,03$	$1,75 \pm 0,04$	$2,42 \pm 0,03$
	10	$1,32 \pm 0,15$	$1,66 \pm 0,15$	$2,16 \pm 0,17$
	15	$1,17 \pm 0,07$	$1,56 \pm 0,09$	$2,07 \pm 0,08$
	20	$1,35 \pm 0,08$	$1,67 \pm 0,08$	$2,14 \pm 0,09$
MMC20	5	$1,27 \pm 0,08$	$1,80 \pm 0,08$	$2,47 \pm 0,10$
	10	$1,51 \pm 0,03$	$1,89 \pm 0,03$	$2,50 \pm 0,05$
	15	$1,42 \pm 0,08$	$1,70 \pm 0,06$	$2,13 \pm 0,05$
	20	$1,16 \pm 0,12$	$1,42 \pm 0,12$	$1,77 \pm 0,14$
MMC30	5	$1,83 \pm 0,09$	$2,23 \pm 0,09$	$2,83 \pm 0,11$
	10	$1,52 \pm 0,07$	$1,84 \pm 0,07$	$2,34 \pm 0,06$
	15	$1,64 \pm 0,08$	$1,94 \pm 0,06$	$2,38 \pm 0,09$
	20	$1,66 \pm 0,16$	$1,94 \pm 0,18$	$2,34 \pm 0,24$

wartość wydłużenia trwałego dla każdego z czasów wulkanizacji. Najmniejsze wydłużenie trwałe ma materiał bez napełniacza wiskozowego o czasie wulkanizacji 20 minut (ok. 7%), a największe ma materiał o zawartości 30 phr napełniacza i czasie wulkanizacji 20 minut (ok. 55%). Nasuwa się zatem wniosek, że wysoka zawartość napełniacza ogranicza odwracalność deformacji, poprzez utrudnianie powrotu łańcuchów polimerowych do ich pierwotnej skłębionej postaci.

Analizując dane zamieszczone w Tabeli 3 dla materiałów, nie zauważono wyraźnego wpływu czasu wulkanizacji na wartość modułów $M100$, $M200$, $M300$, co jest spowodowane występowaniem rozbieżności między otrzymanymi wynikami oraz ich błędami pomiarowymi. Te rozbieżności spowodowane są niejednorodnością otrzymanych materiałów. Można jednak zauważyć nieznaczny wzrost wartości poszczególnych modułów wraz ze wzrostem ilości włókien. Oznacza to, że wykorzystany napełniacz zwiększa sztywność wulkanizatów kauczuku naturalnego przy wybranych wydłużeniach. Uznano, że spadek σ o 10% wskazuje na przekroczenie czasu optymalnej wulkanizacji. Analizując uzyskane dane, stwierdzono, że wulkanizacja w czasie 5–10 min jest optymalna dla badanych próbek. Przyczyną spadku σ może być zjawisko rewersji [37, 38].

Analizując wyniki zawarte w Tabeli 4, zauważono, że twardość badanych wulkanizatów wzrasta wraz ze

with a content of 30 phr fibers (except for a 5-minute vulcanized sample), the lowest hardness was noted for the reference sample (MM0). For samples with the same filler content, the vulcanization time has little effect on changing the hardness of the material (except for a sample containing 30 phr of fibers).

It was noted that the rebound resilience of the obtained materials decreases with increasing vulcanization time of the mixture. This relationship is most visible for reference samples, while for samples containing fibers, the relationship between the tested property and vulcanization time is insignificant. There is also a decrease in the material rebound resilience for samples containing 10 phr of fibers and with reaching their maximum content in the composite 30 phr. The highest values were observed for the reference sample, without filler, vulcanized for 5 minutes (47.2%). The lowest value of rebound resilience was recorded for a sample of MMC30 vulcanized for 20 minutes (33.2%).

The abrasion of the reference material is comparable to the abrasion of the reinforced material. In the case of materials with the same amount of filler, there is no noticeable effect of vulcanization time on the tested property. Moreover, the effect of the addition of viscose fiber on the abrasion was not noticed. It is caused by the occurring measurement error. The discrepancy between the results for different samples

Tabela 4. Właściwości mechaniczne otrzymanych wulkanizatów
Table 4. Mechanical properties of the obtained vulcanizates

Właściwość Property	t [min]	MM0	MMC10	MMC20	MMC30
η_{osch} [%]	5	47,2 ± 1,6	42,5 ± 2,4	41,6 ± 1,4	39,4 ± 0,8
	10	45,5 ± 1,7	40,5 ± 1,0	39,1 ± 0,9	35,5 ± 1,1
	15	42,0 ± 1,5	40,4 ± 1,7	39,1 ± 1,3	34,3 ± 1,7
	20	39,4 ± 1,2	39,2 ± 1,4	38,7 ± 0,8	33,2 ± 1,2
H [°ShA]	5	41,1 ± 0,7	51,2 ± 0,6	58,5 ± 1,5	56,8 ± 1,0
	10	39,4 ± 0,5	56,3 ± 1,2	55,1 ± 2,1	67,1 ± 2,0
	15	37,1 ± 0,8	55,4 ± 0,6	55,7 ± 0,5	65,2 ± 1,7
	20	36,6 ± 0,2	54,3 ± 0,5	56,6 ± 0,4	68,3 ± 0,5
V [mm ³]	5	210 ± 40	202 ± 43	201 ± 41	243 ± 42
	10	206 ± 5	201 ± 45	196 ± 42	194 ± 30
	15	211 ± 12	202 ± 51	197 ± 32	192 ± 21
	20	210 ± 28	202 ± 46	197 ± 27	189 ± 26
ρ [g/cm ³]	5	0,955 ± 0,033	0,995 ± 0,002	1,000 ± 0,002	1,023 ± 0,001
	10	0,971 ± 0,016	0,995 ± 0,001	1,019 ± 0,001	1,037 ± 0,013
	15	0,952 ± 0,023	0,994 ± 0,001	1,018 ± 0,002	1,046 ± 0,002
	20	0,969 ± 0,001	0,995 ± 0,001	1,020 ± 0,023	1,062 ± 0,013

η_{osch} – elastyczność przy odbiciu [%], H – twardość [°ShA], V – ścieralność [mm³], ρ – gęstość [g/cm³]
 η_{osch} – rebound resilience [%], H – hardness [°ShA], V – abrasility [mm³], ρ – density [g/cm³]

wzrostem zawartości napełniacza w postaci włókien wiskozowych. Najwyższe wartości twardości zmierzono dla materiałów o zawartości włókien 30 phr (z wyjątkiem próbki wulkanizowanej 5 minut), najniższą wartość twardości odnotowano dla próbki odniesienia (MM0). Dla próbek o tej samej zawartości napełniacza czas wulkanizacji w niewielkim stopniu wpływa na zmianę twardości materiału (z wyjątkiem próbki zawierającej 30 phr włókien). Zauważono, że elastyczność przy odbiciu dla otrzymanych materiałów spada wraz ze wzrostem czasu wulkanizacji mieszanek. Zależność ta jest najbardziej widoczna dla próbek odniesienia, z kolei dla próbek zawierających włókna, zależność badanej właściwości od czasu wulkanizacji jest nieznaczna. Widoczny jest również spadek odbojności materiału dla próbek zawierających 10 phr włókien oraz dla próbek z największą zawartością włókien w kompozycji (30 phr). Najwyższe wartości odnotowano dla próbki odniesienia, niezawierającej napełniacza, wulkanizowanej przez 5 minut (47,2%). Najniższą wartość elastyczności przy odbiciu odnotowano dla próbki materiału MMC30 wulkanizowanej 20 minut (33,2%).

Ścieralność materiału odniesienia jest porównywalna do ścieralności materiału wzmocnionego. W przypadku materiałów o tej samej ilości napełniacza nie jest dostrzegalny wyraźny wpływ czasu wulkanizacji na badaną właściwość. Co więcej, nie zauważono wpływu dodatku włókna wiskozowego na ścieralność

of the same material (large standard deviation) may be due to the heterogeneity of the structure, caused by the uneven dispersion of the fibers in the material.

The difference between the results for different samples of the same material (large standard deviation) may be caused by the heterogeneity of the structure. This effect is caused by the uneven dispersion of the fibers in the material. Analyzing the density results, it can be noticed that the highest value of this parameter has vulcanizates containing 30 phr of viscose fibers. Therefore, the conclusion is that the increase in fiber (fibers density 1.5 g/cm³ [7]) content increases the density of vulcanizates. For the vulcanizates reinforced with the same amount of fibers, no clear impact of vulcanization time on sample density was observed.

4. Summary

Natural rubber compositions containing different amounts of filler in the form of viscose fibers were obtained which were compared with reference material without filler. The samples were vulcanized for various times which allowed to determine the influence of vulcanization time on selected properties of the tested composition. It was noticed that the samples

próbek, co jest spowodowane występującym błędem pomiarowym. Występująca rozbieżność pomiędzy wynikami dla różnych próbek tego samego materiału (duże odchylenie standardowe) spowodowana może być niejednorodnością struktury, wywołaną nierównomiernym zdyspergowaniem włókien w materiale. Analizując wyniki dotyczące gęstości, można zauważyć, że największą wartością charakteryzują się wulkanizaty zawierające 30 phr włókien wiskozowych. Nasuwa się zatem wniosek, że wzrost zawartości włókien (gęstość włókien wynosi $1,5 \text{ g/cm}^3$ [7]) wpływa na wzrost gęstości wulkanizatów. W obrębie wulkanizatów wzmocnionych tą samą ilością włókien nie zauważono wyraźnego wpływu czasu wulkanizacji na gęstość próbek.

vulcanized for 5 and 10 minutes had the best properties. After exceeding the vulcanization time of 10 minutes, the properties of vulcanizates decreased. It has been noted that increasing the amount of filler has a beneficial effect on hardness and average module values with elongations of 100, 200 and 300%. An increase in the amount of filler adversely affects strength, rebound resilience and increases permanent elongation after break.

The analysis of the remaining results was impossible due to the large discrepancy of the results obtained, as well as the occurrence of a measurement error. This effect could be caused by the heterogeneity of the structure, caused by the uneven dispersion of the fibers in the material.

4. Podsumowanie

Otrzymano kompozycje kauczuku naturalnego różniące się ilością napełniacza w postaci włókien wiskozowych, które porównano z materiałem referencyjnym niezawierającym napełniacza. Próbki zwulkanizowano w różnych czasach, co pozwoliło określić wpływ czasu wulkanizacji na wybrane właściwości badanej kompozycji. Zauważono, że próbki wulkanizowane w czasach wynoszących 5 oraz 10 minut charakteryzowały się najlepszymi właściwościami. Po przekroczeniu czasu wulkanizacji wynoszącego 10 minut, właściwości wulkanizatów ulegały pogorszeniu. Odnotowano, że zwiększenie ilości napełniacza wywiera korzystny wpływ na twardość oraz wartości średnie modułów przy wydłużeniach wynoszących 100, 200 i 300%. Wzrost ilości napełniacza wpływa niekorzystnie na wytrzymałość oraz elastyczność przy odbiciu, a także powoduje zwiększenie wydłużenia trwałego po zerwaniu. Analiza pozostałych parametrów okazała się niemożliwa z powodu występowania dużej rozbieżności otrzymanych wyników, a także występowaniem błędów pomiarowych. Ten efekt mógł być spowodowany niejednorodnością struktury, wywołaną nierównomiernym zdyspergowaniem włókien w materiale.

5. Literatura/Literature

1. Koszelew F.F., Korniew A.E., Klimow N.S., *Ogólna technologia gumy*. Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa 1972, s. 23–39, 173–217.
2. Praca zbiorowa: Antczak B., Ciechanowicz J. i inni, *Guma, poradnik inżyniera i technika*. Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1981, s. 43–49, 107–130.
3. Dogadkin B.A., *Chemia elastomerów*. Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa 1976, s. 25–57.
4. White J.R., De S.K., *Poradnik Technologa Gummy*, Instytut Przemysłu Gumowego „Stomil”, Piastów 2003.
5. Wolff S., *Rubber Chemistry and Technology*, 1996, **69**, 3, 325.
6. Błądzki A.K., Jaskiewicz A., *Polimery*, 2005, **53**, 564.
7. Błądzki A.K., Urbaniak M., Jaskiewicz A., Feldmann M., *Polimery*, 2014, **59**, 5, 372.
8. Sattayanurak S. Sahakaro K. Kaewsakul, W., Dierkes W.K. Reuvekamp L., Blume A., Noordermeer J.W.M., *Polymer Testing*, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.polymeresting.2019.106173>.
9. Jong L., *Polymer Testing*, 2019, **79**, <https://doi.org/10.1016/j.polymeresting.2019.106009>.
10. Pal P.K. and De S. K., *Rubber Chemistry and Technology*, 1982, **55**, 5, 1370.
11. Araki K. Kaneko S. Matsumoto K., Nagatani A., Tanaka T., Arao Y., *Adv. Rubber*, 2014, **844**, 318.
12. Khan I., Bhat A.H., *Nat. Rubber Mater. Compos. Nanocomposites*, 2013, 467.
13. Mishra S, Shimpi N.G., *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, **98**, 6, 2563.
14. Zhang, Y., Zhang, Q., Liu, Q., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014, **115**, 1013. <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3382-y>
15. Chokanandsombat Y., Sirisinha C., *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, **128**, 4, <https://doi.org/10.1002/app.38579>.
16. Domka L., *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 1997, **31**, 83.
17. Królikowski W., *Polimerowe kompozyty konstrukcyjne*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2012, s. 5–18, 29–47, 52–113.
18. Floriańczyk Z., Penczek S., *Chemia polimerów tom III. Polimery naturalne i polimery o specjalnych właściwościach*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 1998, s. 57 – 62.
19. Anuar H., Ahmad S.H., Rasid R., Nik Daud N.S., *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **45**, 9, 1059, DOI: 10.1080/03602550600728794
20. Thomas S., Chan C.H., Pothan L.A., Joy J.P, Maria H.J., *Natural Rubber Materials: Volume 2: Composites and Nanocomposites*, 2013, 247
21. Mahdavi M., Yousefi E., Baniassadi M., Karimpour M., Baghani M., *Applied Thermal Engineering*, 2017, **117**, 8.
22. He Q., Zhou Y., Qu W., Zhang Y., Song L., Li Z., *Polymer Testing*, 2019, **77**, 105879.
23. Shirazi M., Talma A.G., Noordermeer J.W.M., *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, **128**, 4, 2255.
24. Ostaszewska U., Bieliński D., Magryta J., Tomaszewska M., *Postęp w obszarze kształtowania właściwości ciernych materiałów gumowych*. Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Toruń, 2013, s. 13–16.
25. Kashani M.R., *Journal of Applied Polymer Science*, 2009 **113**, 2, 1355.
26. Wilczyński A.P., *Polimerowe kompozyty włókniste*. Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1996, s. 9–17.
27. Jacob M., Thomas S., Varughese K.T., *Composites Science and Technology*, 2004, **64**, 955.

28. Martins Ines M.A., Joekes I., *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, **89**, 2507.
29. Anuar H., Zuraida A., *Composites Part B: Engineering*, 2011, **42**, 3, 462.
30. Sameni J.K., Ahmad S.H., Zakaria S., *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2003, **42:3**, 345.
31. Murty V.M., De S.K., *Rubber Chemistry and Technology*, 1982, **55**, 287.
32. Datta J., Włoch M., *Polymer Bulletin*, 2017, **74**, 763.
33. Stelescu M.D, Manaila E., Craciun G., Dumitrascu M., *The Scientific World Journal*, 2014, 1–14, 684047.
34. Khalila A.H.P.S., Bhat U.H., Jawaid M., Zaidon A., Hermawan D., Hadi Y.S., *Materials & Design*, 2012, **42**, 353.
35. Hatti-Kaul R., Nilsson L.S., Zhang B., Rehnberg N., Lundmark S., *Trends in Biotechnology*, 2019, 1, DOI: 10.1016/j.tibtech.2019.04.011
36. Włodarski G., *Włókna chemiczne, poradnik inżyniera i technika*. Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1977, s. 45–66.
37. Datta J., Głowińska E., *Polimery*, 2011, **56**, 823.
38. Włoch M., Kosiorek P., Błazek K., Datta J., *Elastomery*, 2017, **21**, 2, 75.