

JANUSZ DATTA^{*)}, EWA GŁOWIŃSKA

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

Wpływ celulozy na właściwości mechaniczne i termomechaniczne wulkanizatów wytworzonych z mieszanek kauczuku naturalnego z jej udziałem

Streszczenie — Z mieszanek kauczuku naturalnego (NR) zawierających 10–30 cz. mas. rozdrobnionej mechanicznie celulozy — w postaci przetworzonej makulatury (CP) lub maty bawełnianej (CB) — wytworzono wulkanizaty. Oceniano właściwości mechaniczne i termomechaniczne w warunkach dynamicznych (metoda DMTA), zbadano ścieralność, twardość, elastyczność przy odbiciu oraz gęstość otrzymanych elastomerów. Stwierdzono, że dodatek celulozy (bez względu na jej pochodzenie) zwiększa gęstość wulkanizatów i ich ścieralność, powoduje zmniejszenie zarówno wytrzymałości na rozciąganie, jak i wydłużenia przy zerwaniu. Elastyczność wulkanizatów uzyskanych z mieszanek kauczuku NR z celulozą pogarszała się, a twardość rosła wraz ze wzrostem ilości wprowadzonej celulozy. Na podstawie analizy termomechanicznej ustalono, że zastosowana ilość celulozy praktycznie biorąc nie wpływa na zmianę temperatury zeszklenia wytworzonego materiału, a wulkanizaty zawierające maksymalną ilość celulozy (30 cz. mas.) charakteryzują się największymi wartościami modułu stratności (E'').

Słowa kluczowe: kauczuk naturalny, elastomery, celuloza, właściwości mechaniczne, dynamiczna analiza termomechaniczna.

INFLUENCE OF CELLULOSE ON MECHANICAL AND THERMOMECHANICAL PROPERTIES OF ELASTOMERS OBTAINED FROM MIXTURES CONTAINING NATURAL RUBBER

Summary — Blends of natural rubber (NR) containing 10–30 phr mechanically disintegrated cellulose fibres — in form of processed scrap paper (CP) or cotton mat (CB) — were transformed into vulcanizates. The obtained elastomers were examined for mechanical and thermomechanical properties under dynamic conditions (DMTA), abrasion resistance, hardness, Schob elasticity and density. It has been found that the addition of cellulose (independently of its origin) increases the density and abrasive wear of vulcanizates and results in the lowering of tensile strength and elongation at break. A decrease in elasticity and an increase in hardness of the vulcanized rubber-cellulose blends was observed with increasing the content of cellulose fibres. Thermomechanical analyses showed that the used amount of cellulose additive practically does not influence the glass transition temperature of vulcanizates. The maximum value of loss modulus (E'') was measured for the material with the largest content of cellulose (30 phr).

Keywords: natural rubber, elastomers, cellulose, mechanical properties, DMTA.

W ostatnich latach obserwuje się wzrost zainteresowania nowymi materiałami z grupy kompozycji bądź kompozytów z osnową polimerową zawierających włókna naturalne. W zależności od rodzaju, wielkości oraz kształtu cząstek materiału naturalnego dodanego do osnowy polimerowej można wytworzyć produkty o unikatowych i zarazem zróżnicowanych właściwościach fizyko-mechanicznych. Najbardziej rozpowszechnionym, występującym w przyrodzie włóknem naturalnym jest

celuloza, dlatego już od dłuższego czasu liczne ośrodki zajmują się badaniami nad możliwością wykorzystania materiałów zawierających ten biopolimer do wytwarzania kompozytów [1–4]. Osnowę polimerową najczęściej stanowią termoplasty, takie jak: polietylen (PE), polipropylen (PP), poli(chlorek winylu) (PVC), a także żywice formaldehydowo-rezorcynowe (RF) lub polimery biodegradowalne, np. polilaktyd (PLA) [3]. Włókna celulozowe mogą również być stosowane jako modyfikatory różnych rodzajów kauczuku, a wytworzone w wyniku takiej modyfikacji kompozyty powinny być elastyczne

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: datta@urethan.chem.pg.gda.pl

i wykazywać dobre właściwości mechaniczne, a także częściową biodegradowalność. W zależności od ilości, rodzaju i postaci dodanej do polimerowej osnowy celulozy można wytwarzać wyroby o specyficznych właściwościach [1–7]. Celulozę zalicza się do surowców odnawialnych, biodegradowalnych i łatwo dostępnych w różnej postaci, stanowi więc alternatywę dla wielu napełniaczy syntetycznych [8]. Celuloza jest głównym składnikiem drzew, włókien liści oraz źdźbeł traw, a jej udział w zależności od pochodzenia jest różny, np. bawełna to czysta α -celuloza, drewno (buk oraz świerk) zawiera 41–56 % mas. odmiany α , trzcina i słoma natomiast ok. 36 % α -celulozy [3, 9, 10]. Zawartość α -celulozy we włóknach celulozowych pozyskanych z makulatury wynosi zaś ok. 75 % mas. [5]. Potencjalne obszary wykorzystania kompozytów polimerowych z udziałem celulozy obejmują motoryzację, budownictwo, ogrodnictwo, artykuły gospodarstwa domowego oraz artykuły techniczne [11].

Celem naszej pracy była weryfikacja możliwości zastosowania celulozy, w ilości 10–30 cz. mas./100 cz. mas. kauczuku, do napełniania mieszanki kauczuku naturalnego oraz wytworzenie elastycznych, proekologicznych elastomerów, wykazujących cechy predestynujące je do aplikacji w różnych wyrobach technicznych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

– Kauczuk naturalny (NR) o gęstości $0,93 \text{ g/cm}^3$. Odmiana RSS.

– Kwas stearynowy o gęstości $0,94 \text{ g/cm}^3$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$), POCh S.A., Gliwice.

– Tlenek cynku (ZnO) o gęstości $5,61 \text{ g/cm}^3$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$), POCh S.A., Gliwice.

– Przyspieszacz T (TMTD) – (disiarczek tetrametylotiuramu), o gęstości $1,29 \text{ g/cm}^3$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$), Standard Sp. z o.o., Lublin.

– Siarka mielona o gęstości $2,07 \text{ g/cm}^3$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$), POCh S.A., Gliwice.

– Parafinowy olej maszynowy, Artefakt Oleje i Smary Sp. z o.o., Grudziądz.

– Celuloza bawełniana w postaci mat bawełnianych (CB) o zawartości α -celulozy co najmniej 99,5 %, Konimpex, Zakład Celulozy, Konin. Przed wprowadzeniem do mieszanki kauczukowej maty rozdrobniono w wyniku ścierania, uzyskując krótkie włókna o długości 0,1–3,9 mm.

– Celuloza pochodząca z makulatury (CP). Z odpadów papierowych gazet i ulotek sporządzono pulpę, którą następnie wysuszono i rozdrobniono mechanicznie na drobne cząstki o długości 0,1–4,3 mm.

Otrzymywanie wulkanizatów z celulozą

Mieszanki kauczukowe, w których głównym składnikiem był kauczuk naturalny (NR) wytwarzano a następ-

nie formowano w postaci płyt za pomocą walcarki firmy Buzuluk. Stosowano frykcję 1,08 oraz zmienną szerokość szczeliny walcowniczej 1–8 mm. Walce walcarki ogrzewające się w czasie pracy do ok. $40 \text{ }^\circ\text{C}$ schładzano do temp. ok. $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Stopień napełnienia mieszanek celulozą (CP lub CB) w obu przypadkach wynosił 10, 20 lub 30 cz. mas./100 cz. mas. kauczuku. Elastomery z udziałem celulozowego napełniacza otrzymywano podczas wulkanizacji uzyskanych wcześniej mieszanek kauczukowych, w prasie hydraulicznej ZUP Nysa, typ N512-40. Ciśnienie prasowania wynosiło 4–5 MPa, temperatura $143 \text{ }^\circ\text{C}$, czas wulkanizacji 8 min (t_{opt}); stosowano również czas równy 13 lub 18 min. Optimum wulkanizacji wyznaczono z krzywych wulkametrycznych zarejestrowanych za pomocą reometru firmy Monsanto, model 100S. Siecienie mieszanki kauczukowej prowadzono w różnym czasie, oceniając jego wpływ na badane właściwości. W tabeli 1 zestawiono składy ilościowe sporządzonych mieszanek kauczukowych, w tabeli 2 zaś – czas ich wulkanizacji i symbole otrzymywanych wulkanizatów.

Tabela 1. Składy ilościowe i symbole sporządzonych mieszanek kauczukowych

Table 1. Composition data and symbols of rubber mixtures

Składniki mieszanki	Symbol mieszanki, zawartość składnika cz. mas./100 cz. mas. kauczuku			
	RE0	RE10	RE20	RE30
Kauczuk naturalny	100	100	100	100
Kwas stearynowy	3	3	3	3
Tlenek cynku	5	5	5	5
Przyspieszacz T	0,5	0,5	0,5	0,5
Napełniacz – celuloza papiernicza (CP) lub bawełniana (CB)	0	10	20	30
Siarka	2	2	2	2
Olej parafinowy	2	2	2	2

Tabela 2. Czas wulkanizacji mieszanek kauczuku z celulozą i symbole otrzymanych wulkanizatów

Table 2. Vulcanization time of rubber blends containing cellulose fibres and symbols of obtained vulcanizates

Zawartość napełniacza cz. mas./100 cz. mas. kauczuku	Rodzaj celulozy	Czas wulkanizacji min	Symbole wulkanizatów z celulozą		
0, 10, 20 lub 30	CP	8	10CP8	20CP8	30CP8
		13	10CP13	20CP13	30CP13
		18	10CP18	20CP18	30CP18
	CB	8	10CB8	20CB8	30CB8
		13	10CB13	20CB13	30CB13
		18	10CB18	20CB18	30CB18
	0	8	0R*8*)		
		13	0R13		
		18	0R18		

) R – próbka referencyjna.

Metody badań

– Gęstość zgodnie z PN-ISO 2781 wyznaczano wykorzystując elektroniczną wagę hydrostatyczną Westphala-Mohra. Pomiary wykonano w metanolu o gęstości $\rho = 0,793 \text{ g/cm}^3$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$).

– Ścieralność wg PN-75/C-04235 określano przy użyciu aparatu Schoppera-Schlobacha.

– Elastyczność przy odbiciu oceniano metodą Schobera, zgodnie z PN-C-04255:1997.

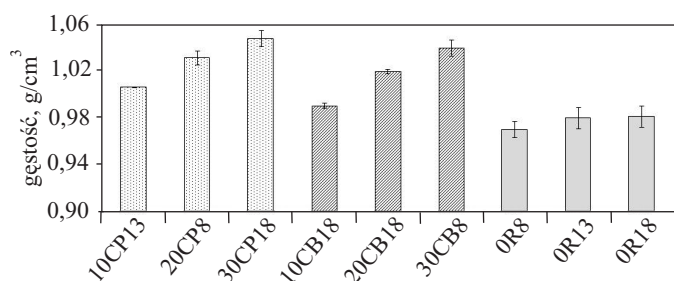
– Twardość wg PN-EN ISO 868:2004 określono stosując elektroniczny twardościomierz typu A Zwick/Roell.

– Wytrzymałość na rozciąganie oznaczano zgodnie z PN-ISO 37:2007 za pomocą maszyny wytrzymałościowej Zwick/Roell Z020. Zastosowano uchwyty mechaniczne, szybkość rozciągania wynosiła 200 mm/min , a pomiary wykonywano w temp. $20\text{--}22 \text{ }^\circ\text{C}$.

– Analizę termomechaniczną wulkanizatów w warunkach dynamicznych (DMTA) przeprowadzano przy użyciu analizatora TA Instruments DMA Q 800. Pomiary wykonano w temperaturze z zakresu $-80 \text{ }^\circ\text{C}\text{--}60 \text{ }^\circ\text{C}$ i częstotliwości 10 Hz . Szybkość ogrzewania wynosiła $4 \text{ }^\circ\text{C/min}$. Do badań wytypowano próbki o symbolach 0, 10CP i 10CB.

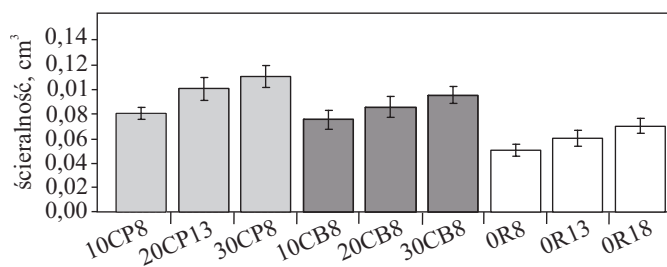
WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Dodana do mieszanki kauczukowej celuloza powodowała wzrost gęstości wulkanizatów, tym większy im większy był jej udział (rys. 1). Gęstość elastomerów z dodatkiem celulozy pochodzącej z odpadów papierowych była większa niż elastomerów z dodatkiem celulozy bawełnianej. Celuloza bawełniana ma co prawda większą gęstość niż papier, jednak zastosowana w pracy pulpa papiernicza najprawdopodobniej zawierała, oprócz pewnej ilości wilgoci, składniki barwiące i napętniacze mineralne, których obecność przyczyniła się do zwiększenia gęstości wulkanizatów wytworzonych z udziałem CP.



Rys. 1. Gęstość elastomerów wytworzonych w różnym czasie wulkanizacji z mieszanek kauczukowych zawierających celulozę (oznaczenia próbek wg tabeli 2)

Fig. 1. Comparison of density of the vulcanizates prepared at different vulcanization time and containing cellulose fillers (sample designations shown in Table 2)

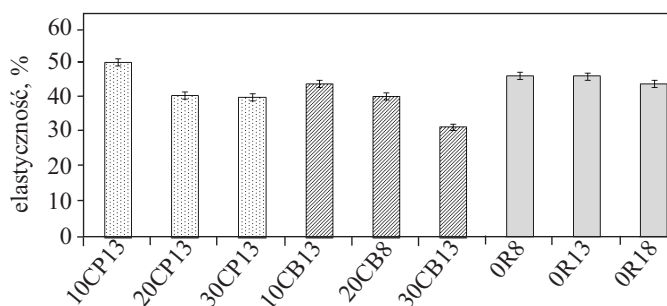


Rys. 2. Ścieralność elastomerów wytworzonych w różnym czasie wulkanizacji z mieszanek kauczukowych zawierających celulozę (oznaczenia próbek wg tabeli 2)

Fig. 2. Comparison of abrasibility of the vulcanizates prepared at different vulcanization time and containing cellulose fillers (sample designations shown in Table 2)

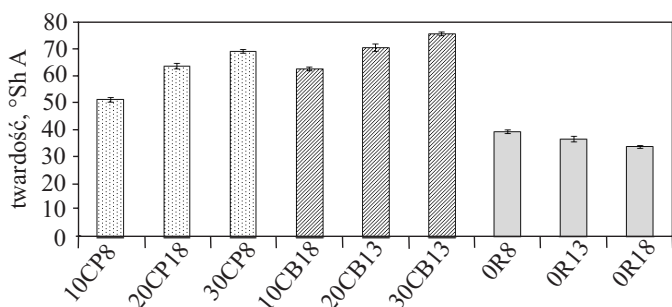
Wulkanizaty uzyskane z mieszanek kauczuku z celulozą charakteryzują się mniejszą odpornością na ścieranie niż próbki elastomerów niezawierających celulozy (rys. 2). Zwiększenie ilości celulozy w kompozycji powodowało wzrost ścieralności materiału. Zaobserwowano znaczny wpływ na oznaczony parametr czasu wulkanizacji mieszanek. Wraz z jego wzrostem, maleje odporność na ścieranie wytworzonych elastomerów. Włókna CB, wykazując lepszą adhezję do kauczuku naturalnego niż włókna CP, przyczyniają się też do większej odporności materiałów na ścieranie. Przepuszczalnie, podczas przerobu odpadów papierowych na pulpę, z masy papierniczej uwalniają się środki chemiczne wpływające na zmniejszenie adhezji cząstek celulozy do kauczuku naturalnego. Wprowadzone do mieszanki kauczukowej wraz z pulpą papierową uwolnione środki chemiczne mogą także pogarszać zdyspergowanie cząstek CP w sporządzonej kompozycji.

Od ilości dodanej celulozy zależała również elastyczność przy odbiciu otrzymanych wulkanizatów NR. Wraz ze zwiększeniem zawartości celulozy (powyżej 10 cz. mas.) nastąpił spadek wartości elastyczności (rys. 3), szczególnie zauważalny w przypadku użycia celulozy



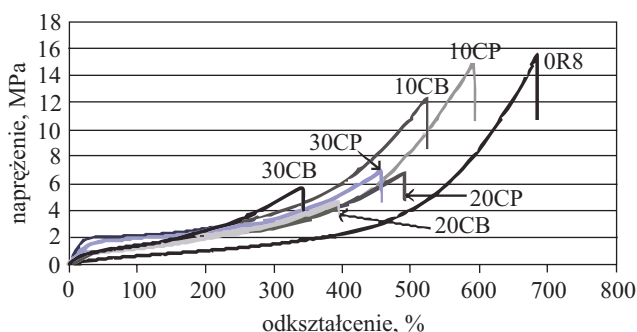
Rys. 3. Elastyczność przy odbiciu elastomerów wytworzonych z mieszanek kauczukowych zawierających celulozę, w różnym czasie wulkanizacji (oznaczenia próbek wg tabeli 2)

Fig. 3. Comparison of elasticity of the vulcanizates prepared at different vulcanization time and containing cellulose fillers (sample designations shown in Table 2)



Rys. 4. Twardość Shore'a A elastomerów wytworzonych z mieszanek kauczukowych zawierających celulozę, w różnym czasie wulkanizacji (oznaczenia próbek wg tabeli 2)

Fig. 4. Comparison of Shore (A) hardness of the vulcanizates prepared at different vulcanization time and containing cellulose fillers (sample designations shown in Table 2)



Rys. 5. Krzywe naprężenie—odkształcenie elastomerów wytworzonych w ciągu 8 min wulkanizacji

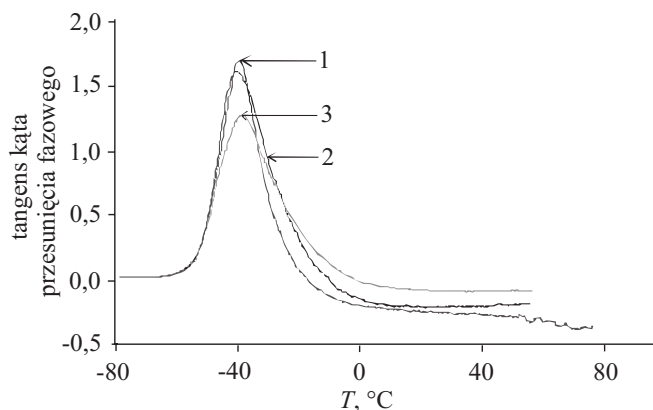
Fig. 5. Stress-strain curves for the elastomers obtained after 8 min of vulcanization

bawełnianej CB, o większej niż CP gęstości. Zasadniczym powodem obserwowanej zależności jest usztywnienie wulkanizatów z udziałem celulozy.

Twardość wytworzonych materiałów mieściła się w przedziale 51–75 °Sh A (rys. 4). Wraz ze zwiększeniem ilości dodanej do kauczukowej mieszanki celulozy obserwowano oczekiwany, znaczny wzrost twardości wulkanizatów.

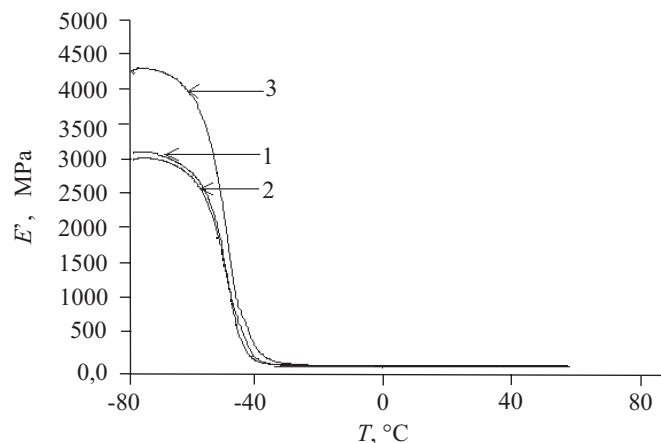
Dodatek twardych cząstek celulozowego napelnacza CP lub CB spowodował zmniejszenie zarówno wydłużenia przy zerwaniu, jak i wytrzymałości na rozciąganie wulkanizatów (rys. 5), zauważalne zwłaszcza w przypadku celulozy bawełnianej. Wraz ze wzrostem udziału celulozy w wulkanizacie wartości obu parametrów znacznie maleją.

Mechaniczne właściwości celulozy silnie zależą od jej specyficznej, spiralnej budowy fibrylarnej, co uwidoczniło się w cechach wytrzymałościowych wytworzonych przez nas elastomerów [11]. Przypuszczamy, że spadek wartości wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia wulkanizatów napelnionych celulożą wynika z ograniczonej mieszalności termodynamicznej celulozowego włókna z naturalnym kauczukiem. Ponadto, krótkie włókno celulozowe mogło podczas rozciągania makro-



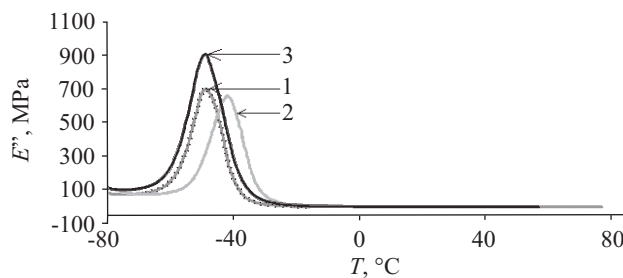
Rys. 6. Zależność tangensa kąta przesunięcia fazowego od temperatury, otrzymanych w optimum wulkanizacyjnym próbek: 1 — 0R8, 2 — 10CP, 3 — 10CB

Fig. 6. Dependence of tangent of the glass transition on temperature for the samples obtained at optimum of the vulcanization time: 1 — sample 0R8, 2 — 10CP, 3 — 10CB



Rys. 7. Zależność modułu zachowawczego (E') od temperatury, wytworzonych w optimum wulkanizacyjnym próbek: 1 — 0R8, 2 — 10CP, 3 — 10CB

Fig. 7. Dependence of storage modulus (E') on temperature for the samples obtained at optimum of the vulcanization time: 1 — sample 0R8, 2 — 10CP, 3 — 10CB



Rys. 8. Zależność modułu stratności (E'') od temperatury, otrzymanych w optimum wulkanizacyjnym próbek: 1 — 0R8, 2 — 10CP, 3 — 10CB

Fig. 8. Dependence of loss modulus (E'') on temperature for the samples obtained at optimum of the vulcanization time: 1 — sample 0R8, 2 — 10CP, 3 — 10CB

cząstek kauczuku wpływać na zwiększenie sił ścinających zmniejszając tym samym wytrzymałość mechaniczną wulkanizatów.

Rysunki 6–8 przedstawiają krzywe termomechaniczne (DMTA) wulkanizatów. Temperatura zeszklenia odczytana z położenia maksimum tangensa kąta przesunięcia fazowego wszystkich badanych próbek mieści się w zakresie -39 – -41 °C (rys. 6), co świadczy o podobnej budowie chemicznej otrzymanych wulkanizatów.

Widoczny jest również wpływ rodzaju celulozy na moduł sprężystości (E') w stanie szklistym. W przypadku wulkanizatów zawierających celulozę bawełnianą w ilości 10 cz. mas. (rys. 7) zarejestrowano największą wartość E' wynosząca ok. 4 300 MPa, dodatek zaś celulozy papierniczej w ilości 10 cz. mas. nie spowodował istotnych zmian wartości modułów sprężystości w porównaniu z E' próbki wzorcowej.

Analiza przebiegu zmian modułów stratności (E'') (rys. 8) w zależności od temperatury pozwala zauważyć dobrze wykształcone, pojedyncze piki, wskazujące na zeszklenie fazy NR w temp. ok. -48 °C niezależnie od ilości i typu celulozy wprowadzonej do mieszanki kauczukowej.

PODSUMOWANIE

Stwierdzono, że dodanie włókna celulozowego do mieszanek kauczuku naturalnego wyraźnie wpłynęło na właściwości zarówno fizyczne, jak i mechaniczne, w mniejszym zaś stopniu na zmianę charakterystyki termomechanicznej wytworzonych wulkanizatów. Ustalono, że wprowadzenie do mieszanki 30 cz. mas./100 cz. mas. kauczuku, każdego, badanego typu celulozy jest maksymalną ilością, pozwalającą na zachowanie względnie

dobrych właściwości mechanicznych wulkanizatów. Materiały wytworzone z mieszanek kauczuku z celulożą miały większą gęstość oraz twardość Shore'a niż materiały czysto kauczukowe. Elastyczność przy odbiciu, wytrzymałość na rozciąganie i odkształcenia przy zerwaniu celulozowych wulkanizatów NR były natomiast mniejsze niż próbek odniesienia. Wyniki badań metodą DMTA wskazują na niewielki wpływ celulozy na tangens kąta przesunięcia fazowego, natomiast moduły zachowawczy i stratności materiałów z udziałem celulozy bawełnianej są większe o ok. 40 % niż odpowiednie moduły wulkanizatów niezawierających celulozy.

LITERATURA

1. Kuciel A., Liber A.: *Polimery* 2005, **50**, 436.
2. Kaczmar J., Pach W., Kozłowski R.: *Polimery* 2006, **51**, 29.
3. Caulfield D. F., Jacobson R. E., Rowell R., Sanadi A. R.: „Lignocellulosic–Plastics Composites”, USP, UNESP, Brazil 1997.
4. Thakur V. K., Singha A. S.: *Iran. Polym. J.* 2010, **19**, 3.
5. Drzal L. T., Huda M. S., Misra M., Mohanty A. K.: *Compos. Sci. Technol.* 2006, **66**, 1813.
6. Cyga R., Czaja K.: *Przem. Chem.* 2008, **87**, 932.
7. Bajer K., Kaczmarek H.: *Polimery* 2008, **53**, 631.
8. <http://oregonstate.edu/ua/ncs/archives/2009/jul/tires-made-trees-%E2%80%93-better-cheaper-more-fuel-efficient>
9. Szczygielska A., Rudnik E., Polaczek J.: *Przem. Chem.* 2002, **81**, 704.
10. Kowalska E.: *Przem. Chem.* 2002, **81**, 171.
11. Urbańczyk G. W.: „Nauka o włóknie”, WNT, Warszawa 1985.

Otrzymano 30 XI 2010 r.