

Kamila Błażek<sup>1</sup>, Paulina Parcheta<sup>1</sup>, Urszula Ostaszewska<sup>2</sup>, Janusz Datta<sup>2,\*</sup>

## Wpływ technicznych włókien celulozowych na wybrane właściwości kompozytów kauczuku naturalnego

Celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu technicznych włókien celulozowych (dodanych w ilości 10, 20, 30 i 40 phr) jako naturalnego napełniacza na wybrane właściwości kompozytów na osnowie kauczuku naturalnego. Zbadano właściwości wulkanizatów przy statycznym rozciąganiu, w próbie rozdzierności, a także twardość, elastyczność przy odbiciu oraz ścieralność otrzymanych materiałów. Wyniki badań zostały porównane z wulkanizatem referencyjnym niezawierającym włókien celulozowych. Stwierdzono, że wzrost ilości napełniacza powoduje wydłużenie czasu wulkanizacji oraz wyraźne pogorszenie wybranych właściwości mechanicznych otrzymanych kompozytów kauczukowych.

**Słowa kluczowe:** kauczuk naturalny, elastomery kauczukowe, kompozyty elastomerowe, właściwości mechaniczne, celuloza.

## The effect of cellulose technical fibers on the selected properties of natural rubber composites

The purpose of these investigations was to examine the influence of technical cellulose fibers (10, 20, 30 and 40 parts per hundred rubber) as a filler on the selected properties of natural rubber composites. The tensile properties, tear resistance, hardness, rebound resilience and abrasion resistance were investigated. The comparison between properties of obtained composites and reference sample was demonstrated. It can be stated that increasing amount of cellulose fibers causes longer vulcanization time and deterioration of selected mechanical properties of natural rubber composites.

**Keywords:** natural rubber, rubber elastomer, elastomer composite, mechanical properties, cellulose.

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

<sup>2</sup>Institut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Oddział Elastomerów i Technologii Gumy, ul. Harcerska 30, 05-820 Piastów  
\*e-mail: j.datta@impib.pl

**Mgr inż. Kamila Błażek** w 2015 roku ukończyła studia I stopnia na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej – kierunek: Chemia. W 2016 roku ukończyła studia II stopnia na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej – kierunek: Inżynieria Materiałowa, specjalność: Inżynieria Materiałów Polimerowych. Od 2016 roku jest słuchaczką Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej. Specjalność: chemia i technologia polimerów.



**Prof. dr hab. inż. Janusz Datta** ukończył studia w 1988 r. na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej. Na tej samej uczelni w 2000 roku uzyskał stopień doktora nauk technicznych z Technologii Chemicznej, a stopień doktora habilitowanego uzyskał w 2012 roku. 22 marca 2018 roku otrzymał nominację profesorską. Obecnie pracuje na stanowisku profesora nadzwyczajnego w Politechnice Gdańskiej (Katedra Technologii Polimerów) oraz w Instytucie Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników (Oddział Elastomerów i Technologii Gumy). Obszary zainteresowań naukowych: synteza reaktywnych (bio)polioli, elastomery (bio)poliuretanowe, recykling chemiczny, kompozyty gumowe.



## 1. Wprowadzenie

Aby otrzymać produkt o najwyższej jakości i odpowiednich właściwościach, należy poprawnie dobrać skład mieszanki kauczukowej. Z uwagi na rosnące wymagania środowiskowe zauważa się wzrost zainteresowania ośrodków badawczych zastosowaniem w przemyśle gumowym napełniaczy pochodzących ze źródeł szybko odnawialnych [1].

Napełniacze pochodzenia naturalnego stosowane w przemyśle gumowym zwyczajowo dzielone są na dwie grupy: napełniacze włókniste oraz proszkowe. Każda z wyżej wymienionych grup zawiera zarówno cząstki w skali makro-, jak i nanometrycznej [2–4]. Wprowadzenie napełniaczy do mieszanek kauczukowych wpływa na zmianę właściwości fizycznych, reologicznych, mechanicznych, magnetycznych, elektrycznych, termicznych oraz przerobowych [5]. Obniżone również zostają koszty produkcji otrzymywanego materiału [6]. Napełniacze naturalne stanowią alternatywę dla związków pochodzenia syntetycznego, gdyż są to materiały nietoksyczne, biodegradowalne, odnawialne, charakteryzujące się niską gęstością, dobrymi właściwościami mechanicznymi, a także możliwe jest poddawanie ich procesom recyklingu. Problem stanowi niska kompatybilność hydrofilowych cząstek napełniacza do hydrofobowej matrycy polimerowej. Dotyczy to w szczególności napełniaczy włóknistych. W rezultacie produkt końcowy ma obniżone właściwości mechaniczne, niską odporność na wilgoć oraz niestabilność wymiarową.

Najbardziej popularnym napełniaczem stosowanym w przemyśle gumowym jest sadza techniczna [1]. Wraz z postępem technologicznym zaczęto również stosować szereg napełniaczy niesadzowych, takich jak celuloza [7, 8], węgiel wapnia [4, 9], kaolin [10], krzemionka [11], mika [8, 11], talk [8], kreda, krzemiany, baryty, tlenki magnezu, tytanu, cynku, glinu i inne [1, 6].

Celuloza i/lub nanoceluloza wykorzystywana w przemyśle gumowym zarówno w postaci proszku, jak i włókien może być wyizolowana z wielu źródeł. Siqueira i inni [7] z zastosowaniem reakcji hydrolizy kwasowej poprzedzonej obróbką mechaniczną i działaniem enzymów wyizolowali z włókien sisalowych nanocząstki celulozy. Natomiast de Morais Teixeira i inni [12] oddzielili nanowłókna celulozy z białych i naturalnie barwionych włókien bawełny, dzięki czemu prócz efektu wzmocnienia kompozytu ograniczyli również konieczność barwienia produktu z zastosowaniem barwników syntetycznych. Ponadto nanokryształy celulozowe zostały otrzymane przez Neto i innych [13] z łupin soi warzywnej. Visakh i współpracownicy [14] w reakcji hydrolizy kwasowej masy bambusowej stanowiącej pozostałość z produkcji gazet otrzymali celulozę w postaci nanowiskierów o średnicy 4–14 nm. Celulozowe wiskery, składające się z włókien celulozowych (15–50%) oraz skrobi, zostały również otrzymane z wyłoków manioku jadalnego (*Manihot*

## 1. Introduction

In order to obtain the product of the highest quality and give the product the appropriate properties, it is necessary to choose correctly the composition of the rubber mixture. Due to the growing pro-environmental requirements, there is an increase in the interest of research centers in the use of fillers from fast renewable sources in the rubber industry [1].

Fillers of natural origin used in the rubber industry are usually divided into two groups: fibrous and powder fillers. Each of the above-mentioned groups contains both a macro scale particles and increasingly also nanometric particles [2–4]. The introduction of fillers into rubber mixtures affects the change of physical, rheological, mechanical, magnetic, electrical, thermal and processing properties [5]. Production costs of the received material are also reduced [6]. Natural fillers are an alternative to synthetic compounds, because they are non-toxic, biodegradable, renewable, with low density, good mechanical properties, and suitable to recycling processes. Unfortunately, the problem is the low compatibility of the hydrophilic filler particles in the hydrophobic polymer matrix. This problem in particular concerns fibrous fillers. As a result, the end product has reduced mechanical properties, low moisture resistance and dimensional instability.

The most popular filler used in the rubber industry is technical carbon black [1]. Along with the technological progress, a number of non-carbon fillers were also used for this purpose. Commonly used fillers are cellulose [7, 8], calcium carbonate [4, 9], kaolin [10], silica [11], mica [8, 11], talc [8], chalk, silicates, barites, oxides of magnesium, titanium, zinc, aluminum and others [1, 6].

Cellulose and/or nanocellulose both in powder form as well as fibers used in the rubber industry can be isolated from many sources. Siqueira et al. [7], using acid hydrolysis reactions preceded by mechanical treatment and enzyme activity, isolated cellulose nanoparticles from sisal fibers. On the other hand, de Morais Teixeira [12] and others separated cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers, thanks to which, apart from the composite reinforcement effect, they also reduced the need to color the product using synthetic dyes. In addition, cellulose nanocrystals were obtained by Neto and others [13] from soy shells. Visakh et al. [14] in the acid hydrolysis reaction of the bamboo mass obtained as a residue from the production of newspapers received cellulose in the form of nanowires with a diameter of 4–14 nm. Cellulose whiskers were also obtained from cassava bagasse (*Manihot esculenta*), which consist of cellulose fibers (15–50%) and starch, by Pasquini and co-workers [15]. Another raw material for obtaining cellulose fillers is sugar cane cake, whose influence on the mechanical,

esculenta), przez Pasquini i współpracowników [15]. Innym surowcem do otrzymania napełniaczy celulozowych są wytloki trzciny cukrowej, których wpływ na właściwości mechaniczne, barierowe i biodegradowalność kompozytów z kauczukiem naturalnym badali Bras i inni [16]. Doniesienia literaturowe wskazują, iż celulozowe nanowiskery wykorzystywane w roli napełniacza kompozytów polimerowych otrzymywano również z balsy, czyli ogorzalki wełnistej (*Ochroma pyramidale*) [17], włókien orzecha kokosowego [18] oraz włókien maranty trzcinowatej (*Maranta aundinacea*) [19].

Błądzki i współpracownicy [20] w swojej pracy omówili perspektywy rozwoju biokompozytów wzmacnianych włóknami celulozowymi, jako alternatywę dla kompozytów zbrojonych włóknami szklanymi. Ze względu na rosnące zainteresowanie trendami ochrony środowiska w technologii polimerów zastępowanie trudnych w utylizacji materiałów biodegradowalnymi materiałami pochodzenia naturalnego jest coraz bardziej widoczne. Ponadto podatność włókien naturalnych na modyfikację pozwala na uzyskanie materiałów o pożądanych właściwościach użytkowych i szerokim spektrum zastosowań w różnych gałęziach przemysłu.

Araki i współpracownicy [8] opracowali metodę wykorzystania odpadowej celulozy jako napełniacza w kompozytach elastomerowych, tzw. FSCP (ang. *flake-shaped cellulose particles*). Cząstki celulozy są otrzymywane w formie płatków (ang. *flake-shaped*) w procesie mielenia w planetarnym młynie kulowym z rozcieraniem, aby zapobiec agregacji cząstek. W rezultacie otrzymuje się cząstki w kształcie płytek krwi (ang. *platelet shape*). Właściwości barierowe oraz tłumienie drgań otrzymanych kompozytów są porównywalne do właściwości analogicznych materiałów z napełniaczami nieorganicznymi takimi, jak mika lub talk. Kształt FSCP również jest typowy dla napełniaczy nieorganicznych.

Dos Santos i współpracownicy [21] wykorzystali w roli napełniacza popiół otrzymany podczas palenia wytlóków trzciny cukrowej, który składa się między innymi z celulozy (41–55%), hemicelulozy (20–27,5%) oraz ligniny (18–26,3%). Dodatek napełniacza, jako składnika kompozytu z kauczukiem naturalnym spowodował wzrost wartości minimalnego i maksymalnego momentu obrotowego podczas badań reometrycznych. Wzrost minimalnego momentu obrotowego jest związany z zwiększeniem lepkości mieszanki poprzez dodatek napełniacza. Natomiast wzrost momentu maksymalnego świadczy o tworzeniu się większej liczby wiązań poprzecznych podczas wulkanizacji. Wyznaczany podczas badania czas, w którym mieszanka wulkanizuje w 90% ( $t_{90}$ ) skrócił się o 0,6 min. Wyniki badań wskazują na charakter wzmacniający dodawanego napełniacza.

Doniesienia literaturowe wskazują, że w kompozytach polimerowych o matrycy kauczukowej, jako naturalne napełniacze stosuje się materiały włókniste takie, jak: włókna konopi [22], sisalowe [23–26], juty (*Corchorus L.*) [3, 27], kenafu (*Hibiscus cannabinus L.*) [28, 29],

barrier and biodegradability properties of natural rubber composites was investigated by Bras and others [16]. Literature reports indicate that cellulose nano-whiskers used as fillers of polymer composites are also obtained from balsa, i.e. *Ochloxa pyramidale* [17], coconut fiber [18] and reed treatment (*Maranta aundinacea*) [19].

Błądzki and colleagues [20] in their work discussed the perspectives for the development of biocomposites reinforced with cellulose fibers, as an alternative to composites reinforced with glass fibers. Due to the growing interest in environmental trends in polymer technology, replacing materials that are difficult to dispose by natural materials that are biodegradable is becoming more and more visible. In addition, the susceptibility of natural fibers for the modification allows obtaining materials with the desired utility properties and a wide range of applications in various industries.

Araki and co-workers [8] have developed a method of using waste cellulose as filler in elastomer composites, so-called FSCP (flake-shaped cellulose particles). The cellulose particles used are obtained in the form of flakes in the grinding process in a ball-mill with pounding to prevent aggregation of particles. As a result, platelet shape particles are obtained. The composites created have comparable barrier properties and vibration damping to similar materials with inorganic fillers, i.e. mica or talc. The FSCP shape is also typical for inorganic fillers.

Dos Santos and colleagues [21] used as filler the ash obtained during the burning of sugar cane, which consists among others of cellulose (41–55%), hemicellulose (20–27.5%) and lignin (18–26.3%). The addition of the filler as a component of the composite with natural rubber increased the minimum and maximum torque during rheometry. The increase of the minimum torque is associated with increasing the viscosity of the mixture by adding a filler. On the other hand, the increase of maximum moment indicates the formation of a greater number of crosswise bonds during vulcanization. The time elapsed during the test in which the mixture vulcanizes in 90% ( $t_{90}$ ) has shortened by 0.6 min. The test results indicate the strengthening character of the added filler.

In addition, literature reports indicate that in polymeric composites with a rubber matrix, fibrous materials are used as natural fillers, among others fibers of: hemp [22], sisal [23–26], jute (*Corchorus L.*) [3, 27], kenaf (*Hibiscus cannabinus L.*) [28, 29], bamboo [30], coconut (coir) [31, 32], African oil palm (*Elaeis guineensis*) [26, 33], pineapple leaves [34–37], banana stalks [25], rice husks [38, 39], wood fibers [40], corn stalks [41], *Helicteres isora* bark [42], Açai fruit [43].

In this research technical cellulose fibers were used as a natural filler to obtain composites based on natural rubber. Additionally, in order to plasticize, a glycolysis product of chemical recycling of waste polyurethane

bambusowe [30], orzecha kokosowego (kojry) [31, 32], palmy olejowej (*Elaeis guineensis*) [26, 33], liści ananasa [34–37], łodygi bananowca [25], łusek ryżowych [38, 39], włókna drzewne [40], łodygi kukurydzy [41], kory *Helicteres isora* [42], owoców Açaí [43].

W niniejszej pracy, jako naturalny napełniacz do otrzymania kompozytów opartych na kauczuku naturalnym zastosowano techniczne włókna celulozowe. Dodatkowo w celu uplastycznienia wykorzystano glikolizat, pochodzący z chemicznego recyklingu odpadowych pianek poliuretanowych. Zbadano wpływ włókna celulozowego na wybrane właściwości kompozytów na bazie kauczuku naturalnego. Opisano właściwości wytrzymałościowe przy rozciąganiu, rozdzierność, ścieralność, elastyczność przy odbiciu oraz twardość otrzymanych materiałów. Ustalono optymalny czas wulkanizacji mieszanek kauczuku z celulozą, wykorzystując krzywe wulkametryczne otrzymane za pomocą badania reometrycznego. Przeprowadzone badania umożliwiły wyznaczenie optymalnej ilości dodatku napełniacza w celu polepszenia właściwości otrzymywanych kompozytów.

## 2. Część doświadczalna

### 2.1 Materiały

Przedmiotem niniejszych badań są wulkanizaty kauczuku naturalnego (Guma Pomorska, Polska). Przedmieszkę otrzymano za pomocą walcarki firmy Buzuluk.

foams, was used. The influence of cellulose fiber on selected properties of composites based on natural rubber was investigated. Tensile properties, tearing, abrasiveness, reflection flexibility and hardness of obtained materials have been described. The optimal vulcanization time of rubber mixtures with cellulose was determined using vulcametric curves obtained by means of a rheometry test. The conducted research allowed to determine the optimal amount of filler additive in order to improve the properties of the obtained composites.

## 2. Experimental part

### 2.1. Materials

The subject of this work are vulcanizates of natural rubber (Guma Pomorska, Poland) obtained by the master batch method using a Buzuluk mill machine. Stearic acid (Brenntag, Poland), zinc white (Brenntag, Poland), IPPD stabilizer (Guma Pomorska, Poland), sulfur (Torimex Chemicals, Poland), T accelerator (Brenntag, Poland) and glycolysis product of polyurethane recycling ( $M_n = 900$  g/mol,  $\rho = 1.1$  g/cm<sup>3</sup>,  $\eta_{20C} = 1000$  mPa·s) (Gdańsk University of Technology, Poland) as a plasticizer were used. The rubber mixtures were prepared in accordance with the recipe shown in Table 1. Natural technical cellulose fibers TechMC 400 (ProAgro, Poland) with an average length of 280  $\mu$ m

Tabela 1. Składy mieszanek kauczukowych

Table 1. Compound formulations of rubber mixtures

Składnik/Symbol próbki Component/ Sample	NR-REF [phr]	NR-C10 [phr.]	NR-C20 [phr]	NR-C30 [phr]	NR-C40 [phr]
Kauczuk naturalny Natural rubber	100	100	100	100	100
Kwas stearynowy Stearic acid	3	3	3	3	3
Biel cynkowa Zinc white	5	5	5	5	5
Stabilizator IPPD stabilizer	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Przyspieszacz T T accelerator	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Zmiękcacz glikolizat P P Plasticizer	1	1	1	1	1
Włókno celulozowe TechMC 400 Cellulose fiber TechMC 400	0	10	20	30	40
Siarka Sulphur	3	3	3	3	3

Zastosowano kwas stearynowy (Brenntag, Polska), biel cynkową (Brenntag, Polska), stabilizator IPPD (Guma Pomorska, Polska), siarkę (Torimex Chemicals, Polska), przyspieszcz T (Brenntag, Polska) oraz glikolizat poliuretanowy ( $M_n = 900$  g/mol,  $\rho = 1,1$  g/cm<sup>3</sup>,  $\eta_{20C} = 1000$  mPa·s) (Politechnika Gdańska, Polska) jako plastyfikator. Mieszanki kauczukowe zostały przygotowane zgodnie z recepturą przedstawioną w Tabeli 1. Do kauczuku naturalnego (NR) dodatkowo wprowadzono techniczne włókna celulozowe TechMC 400 o średniej długości 280  $\mu$ m (ProAgro, Polska). Wytworzono mieszanki kauczukowe różniące się zawartością włókien celulozowych, które wprowadzano w ilości 10 (NR-C10), 20 (NR-C20), 30 (NR-C30) i 40 (NR-C40) phr NR. Przygotowano również próbkę referencyjną (NR-REF). Następnie próbki wulkanizowano w prasie hydraulicznej ZUP Nysa, typ N512-40. Temperatura prasowania wynosiła 150°C, ciśnienie 4–5 MPa, czas wulkanizacji 5 minut.

## 2.2. Metody badań

Przebieg wulkanizacji badano za pomocą wulkaometru z oscylującym rotorem firmy Monsanto model R100S zgodnie z normą PN-ISO 3417:1994. Temperatura pomiarów wynosiła 150°C, zakres momentu skrętnego 0–100 dNm, kąt oscylacji rotora 3°.

Właściwości wytrzymałościowe przy rozciąganiu oznaczono za pomocą maszyny wytrzymałościowej Zwick/Roell Z020 zgodnie z normą PN-ISO 37:2007. Szybkość rozciągania wynosiła 200 mm/min. Wykonano po 3 próby dla każdego typu materiału, wynik jest wartością średnią.

Twardość wulkanizatów wyznaczono metodą Shore'a z zastosowaniem elektronicznego twardościomierza Zwick/Roell typu A model 3130 zgodnie z normą PN-ISO 868:2005.

Gęstość materiałów wyznaczono przy użyciu elektronicznej wagi hydrostatycznej Westphala–Mohra zgodnie z normą PN-ISO 2781:1996. Pomiaru prowadzone były w metanolu ( $\rho = 0,793$  g/cm<sup>3</sup>) w temperaturze 20°C.

Badania ścieralności materiałów zostały przeprowadzone za pomocą aparatu Schoppera–Schlobacha typ APGi według normy PN-ISO 4649:2007.

Elastyczność przy odbiciu wyznaczono metodą Schob'a zgodnie z normą PN-C-04255:1997.

## 3. Wyniki badań i dyskusja

W celu otrzymania kompozytów kauczuku naturalnego zawierających włókna celulozowe o jak najlepszych właściwościach mechanicznych przeprowadzono badania charakterystyki wulkametrycznej otrzymanych mieszanek kauczukowych. Badania wykazały, że optymalny czas wulkanizacji dla wykonanych mieszanek wynosi ok. 5 minut. Ponadto, rosnąca zawartość włókien celu-

were additionally introduced into natural rubber (NR). Rubber mixtures differing by the content of cellulosic fibers that were introduced in an amount of 10 (NR-C10), 20 (NR-C20), 30 (NR-C30) and 40 (NR-C40) phr were made. A reference sample (NR-REF) was also prepared. The samples were then vulcanized in a Nysa-type ZUP N512-40 hydraulic press. The pressing temperature was 150°C, the pressure was 4–5 MPa, the vulcanization time 5 minutes.

## 2.2. Methods

The course of vulcanization was studied with the help of a vulcanometer with the oscillating rotor Monsanto model R100S in accordance with the PN-ISO 3417:1994 standard. The measurement temperature was 150°C, torque range 0–100 dNm, oscillation angle of the rotor 3°.

Tensile strength properties were determined using the Zwick/Roell Z020 testing machine in accordance with the PN-ISO 37:2007 standard. The stretching speed was 200 mm/min. Three samples were made for each type of material, the result is an average value.

Hardness was determined with Shore method using the Zwick/Roell model 3130 electronic hardness tester in accordance with the PN-ISO 868:2005 standard.

The density of materials was determined using the electronic hydrostatic balance Westphal-Mohr in accordance with the PN-ISO 2781:1996 standard. The measurements were carried out in methanol ( $\rho = 0.793$  g/cm<sup>3</sup>) at 20°C.

Abrasion testing of materials was carried out using the Schopper-Schlobach APGi type apparatus in accordance with the PN-ISO 4649:2007 standard.

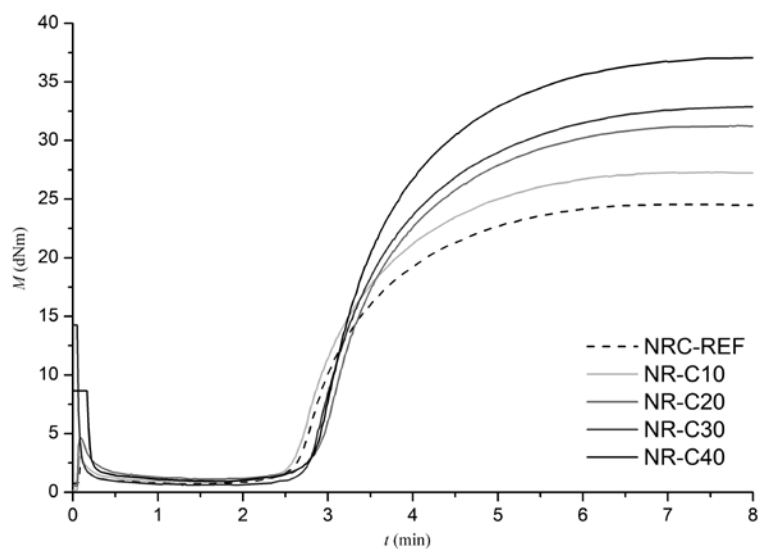
Rebound resilience was determined by Schob's method in accordance with PN-C-04255:1997.

## 3. Results and discussion

In order to obtain composites of natural rubber containing cellulose fibers with the best mechanical properties, the volumetric characterization of the rubber mixtures obtained according to the recipe was carried out. The tests have shown that the optimal curing time for the blends made is about 5 minutes. Table 2 presents the obtained results of investigations of the vulcanization process. The characteristics confirmed that the increase in the amount of filler resulted in longer vulcanization time. In addition, the increasing content of cellulosic fibers resulted in higher values of the torque, which is shown in Figure 1. This parameter characterizes the processing capabilities of materials. The increase in the torsional module adversely affects the processing of the obtained materials [44].

lozowych powodowała większe wartości momentu skręcającego, co przedstawiono na Rysunku 1. Parametr ten charakteryzuje możliwości przetwórcze materiałów. Wzrost modułu skrętnego wpływa niekorzystnie na przetwórstwo otrzymanych materiałów [44]. W Tabeli 2 przedstawiono otrzymane wyniki badań przebiegu wulkanizacji. Charakterystyka potwierdziła, że wzrost ilości napełniacza spowodował wydłużenie czasu wulkanizacji.

Właściwości wytrzymałościowe otrzymanych wulkanizatów zostały zaprezentowane w Tabeli 3. Dodatek 10 phr napełniacza spowodował wzrost wytrzymałości na rozciąganie ( $18,7 \pm 0,7$  MPa) w porównaniu do próbki referencyjnej, dla której wartość ta wynosi około 17,3 MPa. Wraz ze zwiększeniem zawartości celulozy (powyżej 10 phr) zaobserwowano redukcję wytrzymałości na rozciąganie, która dla wulkanizatu o największym udziale napełniacza (NR-C40) wynosi w przybliżeniu 9 MPa. Wytrzymałość kompozytów zależy od gęstości usieciowania oraz rozpraszania energii w materiale. Wraz ze wzrostem ilości celulozy proces sieciowania kauczuku był utrudniony, co potwierdziły także wyniki badań przebiegu wulkanizacji (wydłużenie czasu wulkanizacji wraz ze wzrostem zawartości technicznego włókna celulozowego) [45]. Spadek właściwości może być również związany z ograniczoną mieszalnością termodynamiczną użytego napełniacza z kauczukiem naturalnym [46]. Może to spowodować tworzenie się aglomeratów cząstek celulozy wraz ze wzrostem jej zawartości w kompozycie. Aglomeraty utrudniają proces sieciowania, prowadząc do zmniejszenia gęstości usieciowania, a tym samym do pogorszenia rozpraszania energii w materiale. W następstwie dochodzi do pogorszenia właściwości mechanicznych [47]. Kolejnym powodem redukcji wytrzymałości może być wpływ włókien na wzrost sił ścinających podczas rozciągania makrocząsteczek [46]. Wzrost zawartości celulozy w badanych układach przyczynił się również do zmniejszenia wydłużenia względnego przy zerwaniu. Na podstawie wyników przedstawionych w Tabeli 4 można również zauważyć, że naprężenia rejestrowane podczas wydłużenia się próbek materiału do wartości 100%, 200% oraz 300% rosną wraz ze wzrostem ilości naturalnego napełniacza. Świadczyć to może o wzmacniającym wpływie napełniacza dla materiałów narażonych na niewielkie odkształcenia. Wpływ zawartości napełniacza na wybrane parametry wytrzymałościowe przedstawiono na Rysunku 2. Największe wydłużenie trwałe po zerwaniu zostało zaobserwowane w przypadku wulkanizatu zawierającego 20 phr technicznej celulozy i wynosiło około 30,7%. Wytrzymałość na rozdieranie otrzymanych kompozytów elastomerowych wynosi od 6,2 do 7,9 MPa odpowiednio dla NR-C30 oraz NR-C20. Wartości te są mniejsze niż wytrzymałość próbki referencyjnej, która wynosi w przybliżeniu 14,2 MPa.



Rysunek 1. Krzywe wulkametryczne wulkanizatów

Figure 1. Vulcanometric curves of the vulcanized natural rubber composites

The strength properties of the vulcanizates obtained are presented in Table 3. Adding of 10 phr of the filler caused an increase in the tensile strength ( $18.7 \pm 0.7$  MPa) compared to the reference sample, for which this value is about 17.3 MPa. With the increase in the cellulose content (over 10 phr), a reduction in the tensile strength was observed, which for the vulcanizate having the highest share of the filler (NR-C40) is approximately 9 MPa. The strength of composites depends on the crosslinking density and the dissipation of energy in the material. With the increase in cellulose content, the process of rubber crosslinking was difficult, which was also confirmed by the results of the vulcanization (extension of the vulcanization time with the increase in the technical content of cellulose fiber) [45]. The decrease in properties may also be related to the limited thermodynamic miscibility of the used filler with natural rubber [46]. This may result in the formation of agglomerates of cellulose molecules with increasing content in the composite. Agglomerates impede the cross-linking process leading to a reduction in crosslinking density and thus a deterioration of the energy dissipation in the material. As a result, the mechanical properties are reduced [47]. Another reason for the reduction in strength may be the impact of fibers on the increase of shear forces during the stretching of macromolecules [46]. The increase in the cellulose content in the studied systems also contributed to the reduction of the elongation at break. From Table 4 it can also be seen that the stresses recorded during elongation of the material samples up to 100%, 200% and 300% increase as the amount of natural filler increases. This can testify to the reinforcing effect of the filler on materials exposed to slight deformation. In order to better visualize the effect of the increase in filler content on selected

**Tabela 2.** Charakterystyka przebiegu wulkanizacji mieszanek kauczukowych w 150°C**Table 2.** Cure characteristic of rubber mixtures at 150°C

Parametr wulkanizacji Vulcanization parameter	NR-REF	NR-C10	NR-C20	NR-C30	NR-C40
$t_{10}$	1,83	2,73	2,84	2,78	2,96
$t_{20}$	3,24	3,24	3,35	3,33	3,49
$t_{90}$	4,84	4,92	5,01	5,15	5,26
$\Delta M$	24,13	26,20	30,11	32,43	36,55
$\Delta M_{0,9}$	22,05	28,18	28,18	29,86	33,89

**Tabela 3.** Porównanie właściwości wytrzymałościowych przy rozciąganiu (rozdzierność, wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie względne przy zerwaniu i wydłużenie trwałe po zerwaniu) wulkanizatów**Table 3.** Comparison of tensile properties (tensile strength, elongation at break and permanent elongation after break) and tear resistance of the vulcanizates

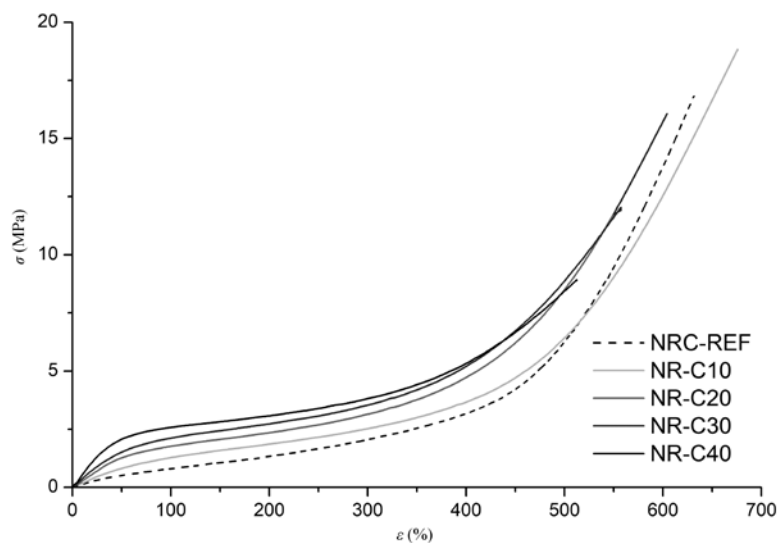
Właściwość Property	NR-REF	NR-C10	NR-C20	NR-C30	NR-C40
Rozdzierność Tear resistance [N/mm]	14,2 ± 2,9	6,9 ± 0,2	7,9 ± 0,3	6,2 ± 0,8	7,0 ± 1,4
Wytrzymałość na rozciąganie Tensile strength [MPa]	17,3 ± 0,5	18,7 ± 0,7	16,2 ± 0,2	11,9 ± 0,1	9,0 ± 0,2
Wydłużenie względne przy zerwaniu Elongation at break [%]	634,2 ± 2,7	654,2 ± 18,0	601,4 ± 9,9	559,3 ± 2,4	510,3 ± 7,4
Wydłużenie trwałe po zerwaniu Permanent elongation after break [%]	22,8 ± 2,4	26,7 ± 2,6	30,7 ± 0,9	28,0 ± 0,5	28,7 ± 0,9

**Tabela 4.** Moduły wydłużeń 100%, 200% i 300% dla otrzymanych próbek**Table 4.** Tensile stress at 100%, 200% and 300% elongation for prepared samples

Moduł wydłużenia Tensile stress	NR-REF	NR-C10	NR-C20	NR-C30	NR-C40
M100% [MPa]	0,9 ± 0,3	1,4 ± 0,3	1,8 ± 0,2	2,3 ± 0,4	2,6 ± 0,1
M200% [MPa]	1,5 ± 0,3	2,0 ± 0,3	2,4 ± 0,2	2,9 ± 0,3	3,1 ± 0,1
M300% [MPa]	1,2 ± 0,3	1,7 ± 0,3	3,2 ± 0,2	3,6 ± 0,3	3,8 ± 0,2

**Tabela 5.** Gęstość, twardość, ścieralność i elastyczność przy odbiciu otrzymanych wulkanizatów**Table 5.** Comparison of density, hardness, abrasibility and rebound resilience of the obtained vulcanizates

Właściwość Property	NR-REF	NR-C10	NR-C20	NR-C30	NR-C40
Gęstość Density [g/cm <sup>3</sup> ]	0,965 ± 0,001	0,996 ± 0,002	0,996 ± 0,002	1,062 ± 0,003	1,081 ± 0,004
Twardość Hardness [°ShA]	43,9 ± 0,8	56,01 ± 0,6	47,5 ± 0,6	59,7 ± 0,7	63,0 ± 0,7
Ścieralność Abrability [cm <sup>3</sup> ]	0,148 ± 0,017	0,187 ± 0,021	0,202 ± 0,006	0,248 ± 0,007	0,258 ± 0,003
Elastyczność przy odbiciu Rebound resilience [%]	65,0 ± 3,8	62,0 ± 1,3	60,0 ± 1,4	55,0 ± 3,0	49,0 ± 2,3



**Rysunek 2.** Wytrzymałość na rozciąganie otrzymanych kompozytów kauczukowych  
**Figure 2.** Tensile strength of the vulcanized natural rubber composites

Z danych przedstawionych w Tabeli 5 wynika, że zarówno gęstość, jak i twardość otrzymanych kompozytów (z wyjątkiem NR-C20, którego twardość wynosi ok. 47,5 °ShA) wzrastają wraz z dodatkiem napełniacza. Wprowadzenie celulozy do mieszanek kauczukowych powoduje zmniejszenie odporności wulkanizatów na ścieranie. Ścieralność materiału jest tym większa, im większy jest jej udział w kompozycie, co może być związane z tworzącymi się aglomeratami napełniacza, które zwiększają utratę masy podczas badania [45]. Od ilości dodanego napełniacza zależy także elastyczność przy odbiciu otrzymanych kompozytów elastomerowych. Wraz z wprowadzeniem włókien nastąpił spadek wartości elastyczności materiałów, które mieszczą się w przedziale od 65% do 49% odpowiednio dla próbki referencyjnej oraz zawierającej największą ilość dodatku. Redukcja elastyczności przy odbiciu prowadzi do otrzymania bardziej sztywnych kompozytów, w których mobilność łańcuchów jest utrudniona przez zwiększającą się ilość celulozy.

#### 4. Podsumowanie

Otrzymano kompozyty kauczuku naturalnego zawierające różne ilości technicznego włókna celulozowego oraz materiał referencyjny niezawierający napełniacza. W celu otrzymania najlepszych możliwych właściwości mechanicznych, przed przystąpieniem do wulkanizacji, wykonano badania wulkametryczne, które wykazały, że optymalny czas wulkanizacji powinien wynosić ok. 5 minut, a wzrost ilości napełniacza powoduje nieznaczne jego wydłużenie. Po procesie wulkanizacji przeprowadzono testy wytrzymałościowe oraz zbadano charakterystykę wybranych

strength parameters in Figure 2, the strength curves for the obtained materials are presented. The largest permanent elongation after break was observed in the case of a vulcanizate containing 20 phr of technical cellulose and was about 30.7%. The tear strength of the resulting elastomer composites ranges from 6.2 to 7.9 MPa for NR-C30 and NR-C20, respectively. These values are less than the strength of the reference sample, which is approximately 14.2 MPa.

From the data presented in Table 5, it can be seen that both density and hardness (except for NR-C20 for which the hardness is about 47.5°ShA) of obtained composites increases with the addition of filler. The introduction of cellulose into the rubber mixtures reduces the resistance of the vulcanizates to abrasion. The abrasiveness of the material is the higher the higher its proportion in the composite, which may be related to the forming agglomerates of the filler, which increase the weight loss during the test [45]. The amount of filler added also depends on the elasticity when reflecting the resulting elastomeric composites. With the introduction of fibers, there has been a decrease in the elasticity value of materials, which range from 65% to 49% for the reference sample and the largest amount of the additive, respectively. Reduction of the rebound resilience leads to more rigid composites in which the mobility of the chains is hindered by the increasing amount of cellulose.

#### 4. Summary

Natural rubber composites containing different amounts of technical cellulose fiber and a reference material containing no filler were obtained. In order to obtain the best possible mechanical properties,



właściwości mechanicznych oraz fizykochemicznych otrzymanych materiałów. Badania wykazały, że wraz ze wzrostem zawartości napełniacza wytrzymałość na rozciąganie oraz wydłużenie względne przy zerwaniu maleją. Takie parametry, jak elastyczność przy odbiciu oraz ścieralność również wykazywały spadek wartości wraz z rosnącą zawartością technicznego włókna celulozowego w kompozycie. Natomiast wartości gęstości oraz twardości rosły wraz ze wzrostem zawartości napełniacza. Badania wykazały również, że moduły wytrzymałości przy wydłużeniu 100, 200 oraz 300% rosną wraz ze zwiększającą się ilością napełniacza, co świadczy o wzmacniającym wpływie napełniacza w obrębie niewielkich wartości wydłużenia.

before vulcanization, vulcanometer tests were carried out, which showed that the optimal vulcanization time should be about 5 minutes, and the increase in the amount of filler extends the optimal vulcanization time. After the vulcanization process, under the tested conditions, strength tests and characteristics of selected mechanical and physicochemical properties of the obtained materials were carried out. The tests have shown that with increasing filler content, tensile strength and relative elongation at break are reduced. Parameters such as rebound resilience and abrasiveness also showed a decrease in value along with the increasing content of technical cellulose fiber in the composite. However, density and hardness increased with the addition of filler. The tests also showed that the strength modules at 100, 200 and 300% elongation increase along with the increasing amount of filler, which indicates the strengthening effect of the filler within the low elongation values.

## Bibliografia/Literature

1. White J.R., De S.K., *Poradnik Technologa Gumy*, Instytut Przemysłu Gumowego „Stomil”, Piastów 2003.
2. Yaragalla S., Meera A.P., Kalarikkal N., Thomas S., "Chemistry Associated with Natural Rubber-Graphene Nanocomposites and Its Effect on Physical and Structural Properties", *Ind. Crops Prod.*, 2015, **74**, 792–802.
3. Thomas M.G., Abraham E., Jyotishkumar P., Maria H.J., Pothen L.A., Thomas S., "Nanocelluloses from Jute Fibers and Their Nanocomposites with Natural Rubber: Preparation and Characterization", *Int. J. Biol. Macromol.*, 2015, **81**, 768–777.
4. Khan I., Bhat A.H., "Micro and Nano Calcium Carbonate Filled Natural Rubber Composites and Nanocomposites", *Nat. Rubber Mater. Compos. Nanocomposites*, 2013, 467–487.
5. Keerthika B., Umayavalli M., Jeyalalitha T., Krishnaveni N., "Coconut Shell Powder as Cost Effective Filler in Copolymer of Acrylonitrile and Butadiene Rubber", *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2016, **130**, 1–3.
6. Dębek C., „Wpływ silanów na właściwości kompozytów SBS modyfikowanych montmorylonitem interkalowanym polimerem rozpuszczalnym w wodzie”, *Elastomery*, 2016, **20**, 2, 18–23.
7. Siqueira G., Tapin-Lingua S., Bras J., da Silva Perez D., Dufresne A., "Mechanical Properties of Natural Rubber Nanocomposites Reinforced with Cellulosic Nanoparticles Obtained from Combined Mechanical Shearing, and Enzymatic and Acid Hydrolysis of Sisal Fibers", *Cellulose*, 2011, **18**, 1, 57–65.
8. Araki K., Kaneko S., Matsumoto K., Nagatani A., Tanaka T., Arao Y., "Comparison of Cellulose, Talc, and Mica as Filler in Natural Rubber Composites on Vibration-Damping and Gas Barrier Properties", *Adv. Rubber*, 2014, **844**, 318–321.
9. Mishra S., Shimpi N.G., "Mechanical and Flame-Retarding Properties of Styrene-Butadiene Rubber Filled with Nano-CaCO<sub>3</sub> as a Filler and Linseed Oil as an Extender", *J. Appl. Polym. Sci.*, 2005, **98**, 6, 2563–2571.
10. Zhang Y., Liu Q., Zhang S., Zhang Y., Zhang P., Liang P., "Characterization of Kaolinite/styrene Butadiene Rubber Composite: Mechanical Properties and Thermal Stability", *Appl. Clay Sci.*, 2016, **124–125**, 167–174.
11. El-Nashar D.E., Ward A.A., Abd-El-Messieh S.L., "Physico-Mechanical and Dielectric Properties of Nitrile Rubber Filled with Silica and Mica Dielectric Properties of Nitrile". *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 2009, **62**, 434–440.
12. de Moraes Teixeira E., Corrêa A.C., Manzoli A., de Lima Leite F., de Ribeiro Oliveira C., Mattoso L.H.C., "Cellulose Nanofibers from White and Naturally Colored Cotton Fibers", *Cellulose*, 2010, **17**, 3, 595–606.

13. Neto W.P.F., Mariano M., da Silva I.S.V., Silverio H.A., Putaux J.L., Otaguro H., Pasquini D., Dufresne A., "Mechanical Properties of Natural Rubber Nanocomposites Reinforced with High Aspect Ratio Cellulose Nanocrystals Isolated from Soy Hulls", *Carbohydr. Polym.*, 2016, **153**, 143–152.
14. Visakh P.M., Thomas S., Oksman K., Mathew A., "Cellulose Nanofibres and Cellulose Nanowhiskers Based Natural Rubber Composites: Diffusion, Sorption, and Permeation of Aromatic Organic Solvents", *J. Appl. Polym. Sci.*, 2012, **124**, 1614–1623.
15. Pasquini D., Teixeira E. de M., Curvelo A.A. da S., Belgacem M.N., Dufresne A., "Extraction of Cellulose Whiskers from Cassava Bagasse and Their Applications as Reinforcing Agent in Natural Rubber", *Ind. Crops Prod.*, 2010, **32**, 3, 486–490.
16. Bras J., Hassan M.L., Bruzesse C., Hassan E.A., El-Wakil N.A., Dufresne A., "Mechanical, Barrier, and Biodegradability Properties of Bagasse Cellulose Whiskers Reinforced Natural Rubber Nanocomposites", *Ind. Crops Prod.*, 2010, **32**, 3, 627–633.
17. Morelli C.L., Marconcini J.M., Pereira F.V., Bretas R.E.S., Branciforti M.C., "Extraction and Characterization of Cellulose Nanowhiskers from Balsa Wood", *Macromol. Symp.*, 2012, **319**, 1, 191–195.
18. Rosa M.F., Medeiros E.S., Malmonge J.A., Gregorski K.S., Wood D.F., Mattoso L.H.C., Glenn G., Orts, W.J., Imam S.H., "Cellulose Nanowhiskers from Coconut Husk Fibers: Effect of Preparation Conditions on Their Thermal and Morphological Behavior", *Carbohydr. Polym.*, 2010, **81**, 1, 83–92.
19. Sá R.M.de, Miranda, C.S.de, José N.M., "Preparation and Characterization of Nanowhiskers Cellulose from Fiber Arrowroot (*Maranta Arundinacea*)", *Mater. Res.*, 2015, **18**, 2, 225–229.
20. Błędzki A.K., Urbaniak M., Jaszkiwicz A., Feldmann M., "Włókna celulozowe jako alternatywa dla włókien szklanych w kompozytach polimerowych", *Polimery*, 2014, **59**, 5, 372–382.
21. dos Santos R.J., Agostini D.L.D.S., Cabrera F.C., Aparecido E., dos Reis P., Ruiz M.R., Budenberg E.R., Teixeira S.R., Job A.E., "Sugarcane Bagasse Ash: New Filler to Natural Rubber Composite", *Polim. E Tecnol.*, 2014, **24**, 6, 646–653.
22. Manaila E., Stelescu M.D., Doroftei F., "Polymeric Composites Based on Natural Rubber and Hemp Fibers", *Iran. Polym. J.*, 2015, 1–14.
23. Jacob M., Thomas S., Varughese K.T., "Natural Rubber Composites Reinforced with Sisal/oil Palm Hybrid Fibers: Tensile and Cure Characteristics", *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, **93**, 5, 2305–2312.
24. Martins M., Mattoso L., "Short Sisal Fiber-Reinforced Tire Rubber Composites: Dynamic and Mechanical Properties", *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, **91**, 670–677.
25. Eldo S., "Mechanical and Damping Properties of Rubber Reinforced With Natural Fibre", *Int. J. Eng. Sci.*, 2014, **3**, 5, 17–24.
26. John M.J., Varughese K. T., Thomas S., "Green Composites from Natural Fibers and Natural Rubber: Effect of Fiber Ratio on Mechanical and Swelling Characteristics", *J. Nat. Fibers*, 2008, **5**, 1, 47–60.
27. Pantamanatsopa P., Ariyawiriyanan W., Meekeaw T., Suthamyong R., Arrub K., Hamada H., "Effect of Modified Jute Fiber on Mechanical Properties of Green Rubber Composite", *Energy Procedia*, 2014, **56**, 641–647.
28. Raju G., Said M.M., Ahmad M., "Properties of Kenaf Fibre Reinforced Natural Rubber Composites", *J. Rubber Res.*, 2008, **11**, 4, 187–195.
29. Saba N., Paridah M.T., Jawaid M., "Mechanical Properties of Kenaf Fibre Reinforced Polymer Composite: A Review", *Constr. Build. Mater.*, 2015, **76**, 87–96.
30. Ismail H., Edyham M.R., Wirjosentono B., "Bamboo Fibre Filled Natural Rubber Composites: The Effects of Filler Loading and Bonding Agent", *Polym. Test.*, 2002, **21**, 2, 139–144.
31. Egwaikhide P., Akporhonor E.E., Okieimen F.E., "Effect of Coconut Fibre Filler on the Cure Characteristics Physico-mechanical and Swelling Properties of Natural Rubber Vulcanisates", *Int. J. Phys. Sci.*, 2007, **2**, 2, 39–46.
32. Geethamma V.G., Kalaprasad G., Groeninckx G., Thomas S., "Dynamic Mechanical Behavior of Short Coir Fiber Reinforced Natural Rubber Composites", *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 2005, **36**, 11, 1499–1506.

33. Joseph S., Joseph K., Thomas S., "Green Composites from Natural Rubber and Oil Palm Fiber: Physical and Mechanical Properties", *Int. J. Polym. Mater.*, 2006, **55**, 11, 925–945.
34. Pittayavinai P., Thanawan S., Amornsakchai T., "Manipulation of Mechanical Properties of Short Pineapple Leaf Fiber Reinforced Natural Rubber Composites through Variations in Cross-Link Density and Carbon Black Loading", *Polym. Test.*, 2016, **54**, 84–89.
35. Wisittanawat U., Thanawan S., Amornsakchai T., "Mechanical Properties of Highly Aligned Short Pineapple Leaf Fiber Reinforced - Nitrile Rubber Composite: Effect of Fiber Content and Bonding Agent", *Polym. Test.*, 2014, **35**, 20–27.
36. Prukkaewkanjana K., Thanawan S., Amornsakchai T., "High Performance Hybrid Reinforcement of Nitrile Rubber Using Short Pineapple Leaf Fiber and Carbon Black", *Polym. Test.*, 2015, **45**, 76–82.
37. Asim M., Abdan K., Jawaid M., Nasir M., Dashtizadeh Z., Ishak M.R., Hoque M.E., "A Review on Pineapple Leaves Fibre and Its Composites", *Int. J. Polym. Sci.*, 2015, 1–17.
38. Srisuwan L., Jarukumjorn K., Suppakarn N., "Physical Properties of Rice Husk Fiber/Natural Rubber Composites", *Adv. Mater. Res.*, 2011, **410**, 90–93.
39. Imoisili P.E., Ukoba K.O., Adejugbe I.T., Adgidzi D., Olusunle S.O.O., "Mechanical Properties of Rice Husk / Carbon Black Hybrid Natural Rubber Composite", *Chem. Mater. Res.*, 2013, **3**, 8, 12–17.
40. Shao D., Xu M., Cai L., Shi S.Q., "Fabrication of Wood-Rubber Composites Using Rubber Compound as a Bonding Agent instead of Adhesives", *Materials (Basel)*, 2016, **9**, 6.
41. Chigondo F., Shoko P., Nyamunda B., Guyo U., Moyo M., "Maize Stalk As Reinforcement In Natural Rubber Composites", *Int. J. Sci. Technol. Res.*, 2013, **2**, 6, 263–271.
42. Lovely M., Rani J., "Mechanical Properties of Short-Isora-Fiber-Reinforced Natural Rubber Composites: Effects of Fiber Length, Orientation, and Loading; Alkali Treatment; and Bonding Agent", *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, **103**, 1640–1650.
43. Martins M.A., Pessoa J.D.C., Gonçalves P.S., Souza F.I., Mattoso L.H.C., "Thermal and Mechanical Properties of the Acai Fiber/natural Rubber Composites", *J. Mater. Sci.*, 2008, **43**, 19, 6531–6538.
44. Formela K., Kołacka K., Stankiewicz P., Haponiuk J., Stasiak A., „Effect of Carbon Black Total Content on Properties of SBR/devulcanizate Rubber Blends”, *Przem. Chem.*, 2012, **91**, 9, 1767–1769.
45. Datta J., Parcheta P., "A Comparative Study on Selective Properties of Kraft Lignin–natural Rubber Composites Containing Different Plasticizers", *Iran. Polym. J.*, 2017, **26**, 6, 453–466.
46. Datta J., Głowińska E.G., „Wpływ celulozy na właściwości mechaniczne i termomechaniczne wulkanizatów wytworzonych z mieszanek kauczuku naturalnego z jej udziałem”, *Polimery*, 2011, **56**, 11–12, 823–827.
47. Włoch M., Kosiorek P., Błażek K., Datta J., „Właściwości mechaniczne i termomechaniczne kompozytów kauczuku naturalnego z krzemionką submikronową i nanokrzemionką, otrzymanych z użyciem glikolizatu poliuretanowego jako plastyfikatora”, *Elastomery*, 2017, **21**, 2, 75–81.