

Izabela Zagożdżon¹, Paulina Parcheta¹, Ewa Głowińska¹, Janusz Datta^{2, *}

Wulkanizaty kauczuku naturalnego otrzymane z użyciem plastyfikatorów pochodzenia roślinnego

Celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu epoksydowanych olejów roślinnych na wybrane właściwości wulkanizatów kauczuku naturalnego. Jako plastyfikatorów użyto epoksydowanego oleju sojowego oraz epoksydowanego oleju palmowego. Wpływ olejów naturalnych porównano także z wulkanizatami przygotowanymi bez użycia zmiękczaczy, jak i zawierającymi olej maszynowy, pochodzący z przerobu ropy naftowej. Zbadano wpływ rodzaju oraz ilości zastosowanego plastyfikatora na czas wulkanizacji oraz przeprowadzono analizę właściwości otrzymanych wulkanizatów przy statycznym rozciąganiu. Ponadto, wykonano pomiar twardości oraz elastyczności przy odbiciu, a także zbadano ścieralność wulkanizatów. W celu określenia właściwości termomechanicznych otrzymanych materiałów, wybrane wulkanizaty poddano również analizie DMA. Stwierdzono, że dodatek epoksydowanych olejów naturalnych w ilości do 5 phr wpływa na poprawę wybranych właściwości mechanicznych otrzymanych wulkanizatów kauczuku naturalnego.

Słowa kluczowe: kauczuk naturalny, elastomery kauczukowe, plastyfikatory pochodzenia roślinnego, epoksydowane oleje roślinne.

Natural rubber vulcanizates obtained with the use of plasticizers from renewable resources

The aim of this research was to investigate the impact of epoxidized natural oils on natural rubbers vulcanizates selected properties. Epoxidized soybean oil and epoxidized palm oil were used as a plasticizers. The impact of this two types of oils on selected properties of prepared vulcanizates was compared with reference samples prepared without plasticizer usage and with the use of naphthenic oil. The influence of the type and amount of applied plasticizer on the vulcanization time was investigated and the properties of the obtained vulcanizates under static stretching were analyzed. In addition, the hardness and elasticity were measured, and the abrasiveness of the vulcanizates was examined. In order to determine the thermomechanical properties of the obtained materials, selected vulcanizates were also subjected to DMA analysis. It was found that the addition of epoxidized natural oils with maximum of 5 phr led to improvement of selected mechanical properties of the natural rubber vulcanizates.

Keywords: natural rubber, rubber elastomers, plasticizer derived from renewable resources, epoxidized natural oils.

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

²Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Oddział Elastomerów i Technologii Gumi, ul. Harcerska 30, 05-820 Piastów
*e-mail: janusz.datta@pg.edu.pl

Inż. Izabela Zagożdżon w 2019 roku ukończyła studia I stopnia na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej – kierunek: Inżynieria Materiałowa, specjalność: Inżynieria Materiałów Polimerowych. Aktualnie jest studentką studiów II stopnia na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej – kierunek: Inżynieria Materiałowa, specjalność: Inżynieria Materiałów Polimerowych. Zainteresowania naukowe: chemia i technologia polimerów.



1. Wprowadzenie

Powszechnie znanymi i wykorzystywanymi w przemyśle są plastyfikatory otrzymywane z ropy naftowej, na przykład olej maszynowy (zawiera dużą ilość nienasyconych węglowodorów), produkty przerobu węgla kamiennego, kalafonia sosnowa, kwasy tłuszczowe oraz substancje syntetyczne, np. ftalan dibutyłu, sebacynian dibutyłu, ftalany dioktylu [1]. Plastyfikatory pochodzenia roślinnego stanowią wysokowydajną, nietoksyczną i ekologiczną alternatywę dla tradycyjnych zmiękczaczy. Zastąpienie produktów przerobu ropy naftowej substancją pochodzenia naturalnego jest możliwe wtedy, gdy dany komponent wykazuje odpowiednią kompatybilność z matrycą kauczukową oraz interakcję ze składnikami mieszanki [2].

Oleje roślinne są pozyskiwane z różnych części roślin: nasion, pestek, owoców [3]. W literaturze dotyczącej badań olejów pochodzenia roślinnego jako plastyfikatorów materiałów polimerowych, oprócz oleju sojowego i palmowego, można spotkać zastosowanie olejów, takich jak: rycynowy [4, 5], lniany [6, 7], rzepakowy [8], kukurydziany [9], słonecznikowy [10]. Dobór rodzaju oleju do syntezy zależy przede wszystkim od jego budowy, m.in. funkcyjności i długości łańcuchów alkilowych. Funkcyjność oszacowuje się na podstawie średniej liczby wiązań podwójnych, występujących w cząsteczce triglicerydu. Decyduje ona przede wszystkim o gęstości usieciowania, która wpływa na wytrzymałość mechaniczną, stabilność termiczną i odporność chemiczną polimeru. Olej palmowy zawiera tłuszcze z wysoką zawartością kwasów tłuszczowych: nasyconych (łącznie około 50,7%) – palmitynowego i stearynowego oraz nienasyconych – oleinowego (około 39,0%), linolowego (10,0%) i linolenowego (0,3%). Kwasy te różnią się ilością wiązań podwójnych w łańcuchu. Kwas oleinowy ma jedno wiązanie podwójne w łańcuchu, a kwasy linolowy i linolenowy zawierają odpowiednio dwa i trzy wiązania podwójne. Olej sojowy charakteryzuje się wysoką zawartością kwasu linolowego (53,0%) i oleinowego (25,0%), co przekłada się na dużą liczbę wiązań nienasyconych i wyższą funkcyjność w porównaniu z olejem palmowym. Długość łańcuchów alkilowych kwasu tłuszczowego ma wpływ na elastyczność tworzywa. Kwas stearynowy, oleinowy, linolowy i linolenowy zawierają po 18 atomów węgla w łańcuchu, natomiast kwas palmitynowy zawiera o 2 atomy węgla mniej (C16). Aby cząsteczki mogły być zdolne do reakcji, konieczna jest ich chemiczna modyfikacja, powodująca zmniejszenie funkcyjności do wartości około 2. Obecnie stosuje się wiele sposobów chemicznej modyfikacji olejów roślinnych, z których jednym z najbardziej rozpowszechnionych jest reakcja epoksydowania [11–13].

Epoksydacja polega na przyłączaniu atomów tlenu do nienasyconych wiązań wyższych kwasów tłuszczowych, wchodzących w skład olejów roślinnych, co prowadzi do powstania pierścieni oksiranowych.

1. Introduction

Commonly known and used in industry are plasticisers produced from crude oil, such as machine oil (which contains a large amount of unsaturated hydrocarbons), coal processing products, pine rosin, fatty acids and synthetic substances such as dibutyl phthalate, dibutyl sebacate, dioctyl phthalate [1]. Plasticisers of plant origin are a highly efficient, non-toxic and ecological alternative to traditional softeners. Replacement of petroleum products with a substance of natural origin is possible if the component in question demonstrates adequate compatibility with the rubber matrix and interaction with the components of the mixture [2].

Plant oils are obtained from different parts of plants: seeds, fruit stones and whole fruits [3]. In the literature, apart from soybean oil and palm oil, there are also applications of such oils as: castor oil [4, 5], flax oil [6, 7], rape oil [8], corn oil [9], sunflower oil [10]. The choice of oil type for synthesis depends mainly on its structure, e.g. function and length of alkyl chains. Functionality is estimated on the basis of the mean number of double bonds occurring in the triglyceride molecule. It mainly determines the crosslinking density, which affects mechanical strength, thermal stability and chemical resistance of the polymer. Palm oil contains fats with high content of fatty acids: saturated (total about 50.7%) – palmitic and stearic, and unsaturated – oleic (about 39.0%), linoleic (10.0%) and linolenic (0.3%). Palm oil also contains about 39.0% oleic acid, 10.0% linoleic acid and 0.3% linolenic acid. These acids differ in the number of double bonds in the chain. Oleic acid contains one double bond and linoleic and linolenic acids contain 2 and 3 C=C bonds respectively. Soybean oil has a high linoleic (53.0%) and oleic (25.0%) acid content, which translates into a high number of unsaturated bonds and higher functionality than palm oil. The length of fatty acid alkyl chains affects the elasticity of the material. Stearic, oleic, linoleic and linoleic acids each contain 18 carbon atoms in the chain, while palmitic acid contains 2 carbon atoms less (C16). In order for the molecules to be able to react, it is necessary to modify them chemically, reducing their functionality to about 2. Currently, there are many ways of chemical modification of vegetable oils, one of the most common of which is the epoxy reaction [11–13].

Epoxidation based on attaching oxygen atoms to unsaturated bonds of higher fatty acids, which are part of vegetable oils. This reaction leads to the formation of three-part oxirane rings. Epoxides are characterized by high reactivity, which is caused by stresses in these rings. Epoxidation increases the compatibility and processing capacity of modified vegetable oil in the rubber mixture [14]. Opening the oxirane rings is used on a large scale for the production of polyols, which together with diisocyanate are the basic substrates for

Epoksydy charakteryzują się wysoką reaktywnością, co spowodowane jest naprężeniami występującymi w tych pierścieniach. Epoksydacja zwiększa kompatybilność, a także przerobowość modyfikowanego oleju roślinnego w mieszance kauczukowej [14]. Otwarcie pierścieni oksiranowych jest wykorzystywane na dużą skalę do produkcji polioli, które wraz z diizocyanianem tworzą podstawowe substraty podczas wytwarzania poliuretanów [15–17]. Epoksydowane oleje roślinne są tematem badań, także jako dodatek do żywic epoksydowych [18–20] lub poli(chloroku winylu) [21, 22].

Dasgupta wraz ze współautorami [23] badali właściwości fizykochemiczne kauczuku naturalnego, w których niemodyfikowane oleje roślinne pełniły funkcję plastyfikatorów. W tym celu porównano wyniki dla 10 olejów naturalnych, m. in. sojowego, arachidowego, rycynowego, sezamowego, itp. i 6 olejów pochodzenia petrochemicznego. Mieszanki kauczukowe zawierające olej sojowy oraz inne oleje naturalne wykazywały lepsze oddziaływanie polimer–napełniacz niż mieszanki zawierające oleje pochodzące z przerobu ropy naftowej.

W.G.D. Jayewardhana wraz ze współautorami [24] badali właściwości fizyczne i mechaniczne wulkanizatów otrzymanych z zastosowaniem niemodyfikowanych olejów roślinnych: sojowego, palmowego i słonecznikowego, porównując je z wynikami uzyskanymi dla oleju aromatycznego. Napełniaczem była sadza w ilości 50 phr. Oleje dodawano w ilości 5 phr i badano ich wpływ na wulkanizaty kauczuku naturalnego, w których użyto ich jako potencjalnych zmiękaczy i aktywatorów. Autorzy udowodnili, że w przypadku produkcji gum na bieżniki opon, zastąpienie policyklicznych węglowodorów aromatycznych (PAH), które są kancerogenne, dodatkami pochodzenia naturalnego, przyniosło korzystne rezultaty. Stwierdzono, że oleje roślinne są bezpieczniejsze w przetwórstwie, ponieważ mieszanki nie ulegają tak szybko przewulkanizowaniu, jak te zawierające PAH. Wulkanizaty otrzymane z wykorzystaniem oleju palmowego odznaczały się najwyższą odpornością na starzenie spośród wszystkich badanych materiałów. Ponadto stwierdzono, że wartości momentu obrotowego i wyniki badań właściwości mechanicznych uzyskane dla wulkanizatów zawierających olej sojowy, mogą sugerować użycie go jako potencjalnego aktywatora podczas produkcji mieszanek kauczukowych.

G. Chandrasekara wraz ze współautorami [25] badali wpływ epoksydowanych olejów w celu ustalenia ich przydatności jako plastyfikatory (w ilości 5 phr) oraz aktywatory (w ilości 7 phr). Wulkanizaty wykonywano w celu uzyskania potencjalnych materiałów do bieżników opon, dlatego napełniaczem była sadza w ilości 50 phr. Wykorzystywano oleje: mineralny Dutrex R oraz epoksydowane oleje roślinne (sojowy, słonecznikowy i palmowy). Wykonano także mieszanki z wykorzystaniem olejów, natomiast bez

the production of polyurethanes [15–17]. Epoxidized vegetable oils are the subject of research, also as an additive to epoxy resins [18–20] or polyvinyl chloride [21, 22].

Dasgupta and co-authors [23] studied the physico-chemical properties of natural rubber in which unmodified vegetable oils acted as plasticizers. For this purpose, the results for 10 natural oils, including soybean, peanut, castor, sesame, etc., and 6 oils of petrochemical origin were compared. Rubber blends containing soybean oil and other natural oils showed better polymer–filler interaction than blends containing petrochemical oils.

W.G.D. Jayewardhan, together with co-authors [24], studied the physical and mechanical properties of vulcanizates obtained with using unmodified vegetable oils: soybean, palm and sunflower oil, comparing them with the products obtained from aromatic oil. The filler was carbon black in the amount of 50 phr. Oils were added in the amount of 5 phr and their effect on vulcanizates of natural rubber, in which they were used as potential softeners and activators, was studied. The authors proved that the replacement of PAHs, which are carcinogenic, with vegetable oils in the production of rubber for tyre treads, yielded beneficial results. It was found that vegetable oils are safer to process because compounds are not as rapidly vulcanized as those containing PAH. Vulcanizates obtained with palm oil were characterized by the highest resistance to aging among all the studied materials. Moreover, it was found that torque values and mechanical properties results obtained for soybean oil vulcanizates may suggest its use as a potential activator in the production of rubber blends.

G. Chandrasekar and his co-authors [25] studied the effect of epoxidized oils in order to determine their usefulness as plasticizers (5 phr) and activators (7 phr). Vulcanizates were made in order to obtain potential materials for tyre treads, therefore the filler was soot in the amount of 50 phr. The following oils were used: mineral Dutrex R and epoxidized vegetable oils (soybean, sunflower and palm). Mixtures were also made with oils, but without stearic acid as an activator. The presence of epoxy groups instead of unsaturated bonds facilitates the interaction with carbon black, which is more effective than the use of unmodified oils tested by Jayewardhan. Nonpolar oil chain ends interact with natural rubber macromolecules. It was concluded, however, that too high epoxidation level hinders compatibility with rubber. Therefore, the best solution was the addition of epoxidized palm oil (EOP), which has the lowest functionality. The authors proved that EOP can be used both as an activator and a plasticizer in rubber blends. They also found that other epoxidized oils are better plasticizers than petrochemical oils because their vulcanizates showed, among other things, high tensile strength (before and

zastosowania kwasu stearynowego jako aktywatora. Obecność grup epoksydowych zamiast wiązań nienasyconych ułatwia interakcję z sadzą, która jest bardziej efektywna niż w przypadku zastosowania niemodyfikowanych olejów badanych przez Jayewardhana. Niepolarne zakończenia łańcuchów olejów wchodzi w interakcję z makrocząsteczkami kauczuku naturalnego. Wywnioskowano jednak, że zbyt duży stopień epoksydacji utrudnia kompatybilność z gumą, dlatego najlepiej sprawdził się dodatek epoksydowanego oleju palmowego (EOP), który ma najmniejszą funkcjonalność. Autorzy udowodnili, że EOP może być stosowany zarówno jako aktywator, jak i plastyfikator w mieszanekach kauczukowych. Stwierdzili również, że pozostałe epoksydowane oleje są lepszymi plastyfikatorami w porównaniu z olejami petrochemicznymi, ponieważ ich wulkanizaty wykazały m.in. wysokie wartości wytrzymałości na rozciąganie (przed starzeniem i po nim), wydłużenia przy zerwaniu oraz elastyczności przy odbiciu.

K. Sahakaro i A. Beraheng [26] badali wpływ epoksydowanych olejów: sojowego (EOS) i palmowego (EOP) na wulkanizaty NR, NR/SBR oraz SBR w porównaniu z plastyfikatorem aromatycznym DAE (*distillate aromatic extract*), również z użyciem sadzy jako napełniacza. Udowodniono, że wulkanizaty zawierające EOP wykazują podobne wartości twardości, wytrzymałości na rozciąganie, modułu wydłużenia 100% oraz rozdzielności w porównaniu z elastomerami zawierającymi DAE. Wykazano, że dodatek epoksydowanego oleju palmowego do mieszanek wpływa na znaczną poprawę odporności gumy na ścieranie, natomiast zastosowanie EOS przyczynia się do zwiększenia wydłużenia trwałego przy zerwaniu badanych wulkanizatów w porównaniu z próbkami zawierającymi DAE. Materiały zawierające olej pochodzenia petrochemicznego miały wyższe momenty obrotowe oraz krótszy czas wulkanizacji. Badanie DMA wykazało, że wartości temperatury zeszklenia są bardzo podobne zarówno w przypadku wulkanizatów NR zawierających DAE, jak i epoksydowane oleje roślinne.

Nasruddin i T. Susanto [27] wykonali badania wulkanizatów uzyskanych z mieszanek kauczukowych zawierających 90 phr NR oraz 10 phr kauczuku butadienowo-styrenowego. Zastosowano 64 phr sadzy i 34 phr CaCO_3 jako wypełniaczy, a zmiękczacze dodawano w ilości 8,75 phr. Porównywano wulkanizaty zawierające: niemodyfikowane oleje naturalne (palmowy i rycynowy) oraz dwa oleje pochodzenia petrochemicznego. Udowodniono, że wykorzystane oleje naturalne mogą pełnić funkcję alternatywnych plastyfikatorów dla obecnie stosowanych olejów aromatycznych, ponieważ właściwości fizyko-mechaniczne badanych kompozytów z dodatkiem naturalnych zmiękczaczy były porównywalne.

M.N.A. Nazurach i współpracownicy [28] badali wpływ epoksydowanego oleju palmowego (EOP) na mieszanki oparte na kauczuku

after ageing), elongation at break and elasticity at rebound.

K. Sahakaro and A. Beraheng [26] studied the effect of epoxidized soybean (EOS) and palm (EOP) oils on NR, NR/SBR and SBR vulcanizates in comparison with DAE (distillate aromatic extract), also using carbon black as a filler. It has been proved that vulcanizates containing EOP have similar values of hardness, tensile strength, elongation modulus 100% and shear strength as compared to elastomers containing DAE. It was shown that the addition of epoxidized palm oil to blends resulted in a significant improvement in rubber abrasion resistance, whereas the application of EOS contributed to an increase in permanent elongation at break of the tested vulcanizates as compared to DAE-containing samples. Materials containing petrochemical oil had higher torques and shorter vulcanization time. DMA showed that the glass transition temperature values were very similar for both NR vulcanizates containing DAE and epoxidized vegetable oils.

Nasruddin and T. Susanto [27] performed tests on vulcanizates obtained from rubber blends containing 90 phr of NR and 10 phr of styrene-butadiene rubber. Amounts of 64 phr of carbon black and 34 phr of CaCO_3 were used as fillers and plasticizers were added in the amount of 8.75 phr. The vulcanizates containing: unmodified natural oils (palm and castor) and two oils of petrochemical origin were compared. It was proved that the natural oils used could serve as alternative plasticizers for the currently used aromatic oils because the physical-mechanical properties of the composites with the addition of natural softeners were comparable.

M.N.A. Nazurach and co-workers [28] investigated the effect of epoxidized palm oil (EOP) on mixtures based on butadiene-styrene rubber, but without the addition of a filler. It was found that EOP can replace petrochemical oils as a renewable and safe raw material, additionally influencing the improvement of mechanical properties.

The use of natural rubber, chalk and vegetable oils in the production of rubber vulcanizates may be an example of ecologically and economically beneficial actions in the process of product formation without reducing (or with improving) their final properties. The aim of this study was to investigate the effect of epoxidized vegetable oils on the vulcanization time of natural rubber elastomers. Moreover, mechanical and thermomechanical properties of products with different contents and types of vegetable plasticizers were compared with reference materials, which were vulcanizates without plasticizer and with machine oil.

butadienowo-styrenowym, lecz bez dodatku napełniacza. Stwierdzono, że EOP może zastąpić oleje pochodzenia petrochemicznego jako surowiec odnawialny i bezpieczny, a dodatkowo wpływający na poprawę właściwości mechanicznych.

Zastosowanie kauczuku naturalnego, kredy oraz olejów roślinnych w wytwarzaniu wulkanizatów gumowych może być przykładem działań korzystnych pod kątem ekologicznym oraz ekonomicznym procesu powstawania wyrobów, bez obniżania (lub z poprawą) ich finalnych właściwości. Celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu epoksydowanych olejów roślinnych na czas sieciowania wulkanizatów kauczuku naturalnego. Ponadto, przeprowadzono porównanie właściwości mechanicznych i termomechanicznych produktów zawierających różne ilości i różne rodzaje plastyfikatorów pochodzenia roślinnego z materiałami referencyjnymi, które stanowiły wulkanizaty bez dodatku plastyfikatora oraz z dodatkiem oleju maszynowego.

2. Część doświadczalna

2.1. Materiały

Mieszanki kauczukowe otrzymywano za pomocą walcarki firmy Buzuluk według receptury przedstawionej w Tabeli 1. W tym celu do szczeliny międzywalcowej podawano: kauczuk naturalny (Guma Pomorska, Polska), kwas stearynowy (Brenntag, Polska), biel cynkową (Brenntag, Polska), stabilizator IPPD (Guma Pomorska, Polska), przyspieszacz TMTD (Brenntag, Polska), kredę (Brenntag, Polska) oraz siarkę (Brenntag, Polska). Podczas wyrabiania, do wybranych mieszanek wprowadzano jako plastyfikatory: epoksydowany olej palmowy EOP ($\rho = 925 \text{ kg/m}^3$, $T_{\text{zapłonu}} = 248^\circ\text{C}$, $\eta_{20\text{C}} = 520 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, OBR Melchior), epoksydowany olej sojowy EOS ($\rho = 912 \text{ kg/m}^3$, $T_{\text{zapłonu}} = 231^\circ\text{C}$, $\eta_{20\text{C}} = 548\text{--}650 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, OBR Melchior) lub olej maszynowy OM ($\rho = 888 \text{ kg/m}^3$, $T_{\text{zapłonu}} = 220^\circ\text{C}$, $\eta_{20\text{C}} = 449 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, Brenntag, Polska). Otrzymano mieszanki kauczukowe o różnej zawartości i rodzaju plastyfikatorów (np. symbol OM-1 oznacza 1 część oleju maszynowego na 100 części wagowych NR). Mieszanka REF była mieszką referencyjną, zawierającą napełniacz CaCO_3 , ale została otrzymana bez dodatku plastyfikatora. Wulkanizację przeprowadzono w temperaturze 150°C za pomocą prasy hydraulicznej typu NS 1240/18, wyprodukowanej przez ZUP w Nysie.

2. Experimental part

2.1. Materials

The rubber mixtures were obtained using a Buzuluk rolling mill according to the recipe shown in Table 2. For this purpose, natural rubber (Guma Pomorska, Poland), stearic acid (Brenntag, Poland), zinc white (Brenntag, Poland), IPPD stabilizer (Guma Pomorska, Poland), TMTD accelerator (Brenntag, Poland), chalk (Brenntag, Poland) and sulphur (Brenntag, Poland) were applied to the inter-roller gap. During the manufacturing process, the following plasticizers were introduced to the selected blends: epoxidized palm oil EOP ($\rho = 925 \text{ kg/m}^3$, flashpoint = 248°C , $\eta_{20\text{C}} = 520 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, OBR Melchior), epoxidized soya oil EOS ($\rho = 912 \text{ kg/m}^3$, flashpoint = 231°C , $\eta_{20\text{C}} = 548\text{--}650 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, OBR Melchior) or machine oil ($\rho = 888 \text{ kg/m}^3$, flashpoint = 220°C , $\eta_{20\text{C}} = 449 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, Brenntag, Poland). Rubber blends with different contents and types of plasticizers were obtained (e.g. OM-1 symbol means 1 part of machine oil per 100 parts by weight of NR). The REF mixture was a reference mixture containing the filler CaCO_3 , but was obtained without the addition of a plasticizer. Vulcanization was carried out at 150°C using a hydraulic press type NS 12-40/18 produced by ZUP in Nysa.

2.2. Research methods

The vulcanization process was tested according to PN-ISO 3417:2015-12 standard, using Monsanto R100S volcameter (temperature 150°C , rotor oscillation angle: 3° , torque range: 0–100 dNm).

The single-axis static tensile test was performed in accordance with PN-EN ISO 527-1:2012 using a Zwick/Roell Z020 testing machine (tensile speed: 300 mm/min, jaw spacing: 50 mm). The following parameters were determined: tensile strength, relative elongation at break, permanent elongation after rupture, elongation modules 100, 200 and 300% and tensile modulus.

The density was determined in accordance with PN-EN ISO 1183-1:2013-06, using a RADWAG precision scale. The rubber sample was first weighed in air and then in immersion liquid, which was methanol ($\rho = 0.7918 \text{ g/cm}^3$).

The Shopper-Schlobach abrasion measurement was performed in accordance with PN-ISO 4649:2007 (distance travelled for each measurement: 40 m, company: Gibitre Instruments).

To determine the rebound elasticity of the Schob method, Gibitre Instruments apparatus was used. The measurement was performed in accordance with PN-C-04255:1997.

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

| Składnik [phr] Component [phr] Symbol mieszanki Blend symbol | REF | EOP-1 | EOS-1 | OM-2,5 | EOP-2,5 | EOS-2,5 | OM-5 | EOP-5 | EOS-5 | EOP-10 | EOS-10 |
|---|-----|-------|-------|--------|---------|---------|------|-------|-------|--------|--------|
| Kauczuk naturalny/ Natural rubber | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Kwas stearynowy/ Stearic acid | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Biel cynkowa/ Zinc white | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Stabilizator IPPD/ IPPD Stabilizer | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| Przyspieszacz TMTD/ T accelerator | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Kreda/Chalk | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| OM | 0 | – | – | 2,5 | – | – | 5 | – | – | – | – |
| EOP | 0 | 1 | – | – | 2,5 | – | – | 5 | – | 10 | – |
| EOS | 0 | – | 1 | – | – | 2,5 | – | – | 5 | – | 10 |
| Siarka/Sulphur | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |

2.2. Metody badań

Przebieg wulkanizacji badano zgodnie z normą PN-ISO 3417:2015-12 przy użyciu wulkametry Monsanto R100S (temperatura 150°C, kąt oscylacji rotora: 3°, zakres momentu skręcającego: 0–100 dNm).

Stacyną próbę jednoosiowego rozciągania przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 527-1:2012 za pomocą maszyny wytrzymałościowej Zwick/Roell Z020 (prędkość rozciągania: 300 mm/min, odległość między szczękami: 50 mm). Dla każdej próbki wykonano po 3 pomiary, na podstawie których określono: wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie względne przy zerwaniu, wydłużenie trwałe po zerwaniu, moduły wydłużeń 100, 200 i 300% oraz moduł sprężystości przy rozciąganiu.

Gęstość oznaczono według normy PN-EN ISO 1183-1:2013-06. Badanie prowadzono, korzystając z precyzyjnej wagi firmy RADWAG. Próbkę gumy ważono najpierw w powietrzu, a następnie w cieczy wzorcowej, którą był metanol ($\rho = 0,7918 \text{ g/cm}^3$).

Pomiar ścieralności metodą Shoppera-Schlobacha przeprowadzono zgodnie z normą PN-ISO 4649:207 (przebyta droga dla każdego pomiaru: 40 m, firma: Gibitre Instruments).

Do oznaczenia elastyczności przy odbiciu metodą Schoba, użyto aparatu firmy Gibitre Instruments. Pomiar odbojności przeprowadzono zgodnie z normą PN-C-04255:1997.

The hardness was tested in accordance with PN-EN ISO 868:2005 using a Zwick/Roell Shore hardness tester equipped with a steel ball indenter.

The test of changes in the conservative module and loss module depending on the temperature and glass transition temperature was conducted in accordance with PN-EN ISO 6721-1:2011. These parameters were determined using the DMA Q800 apparatus from TA Instruments (thermostat –100°C for 1 minute, frequency: 10 Hz, temperature range): –100 to 150°C). The heating speed was 4°C/min.

3. Results

The volcametric characteristics and results of the vulcanization process are shown in Table 2 and Figure 1. The tests have shown that torque values decrease with increasing plasticizer content. The higher the torque value, the more difficult is to process the materials because vulcanizates have higher crosslinking density [29, 30]. The highest value of ΔM was recorded for REF and amounted to 29.03 dNm. Comparing the materials containing 5 phr of the plasticizer, it can be seen that epoxidized natural oils contributed to higher plasticization compared to machine oil, because the ΔM value for OM-5 is almost 10 dNm higher. All

Twardość badano zgodnie z normą PN-EN ISO 868:2005, korzystając z twardościomierza Shore'a A firmy Zwick/Roell, wyposażonego we wgłębnik w postaci stalowej kulki.

Badanie zmian modułu zachowawczego oraz modułu stratności w zależności od temperatury, a także temperatury zeszklenia, przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 6721-1:2011. Do określenia tych parametrów wykorzystano aparat DMA Q800 firmy TA Instruments (termostatowanie -100°C w czasie 1 min, częstotliwość: 10 Hz, zakres temperatury: -100 do 150°C). Prędkość grzania wynosiła $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

3. Wyniki badań

Charakterystykę wulkametryczną i wyniki badań przebiegu wulkanizacji przedstawiono w Tabeli 2 oraz na Rysunku 1. Badania wykazały, że wartości momentu obrotowego maleją wraz ze wzrostem zawartości plastyfikatora. Im wyższa wartość momentu skręcającego, tym trudniejsze jest przetwórstwo materiałów, ponieważ wulkanizaty charakteryzują się wyższą gęstością usieciowania [29, 30]. Najwyższą wartość ΔM zarejestrowano dla REF i wynosiła ona 29,03 dNm. Porównując materiały zawierające 5 phr plastyfikatora, można dostrzec, że epoksydowane oleje naturalne przyczyniły się do większej plastyfikacji, w porównaniu z olejem maszynowym, ponieważ wartość ΔM dla OM-5 jest prawie o 10 dNm większa. Wszystkie mieszanki osiągały optimum wulkanizacji w czasie około 5 minut. Optymalny czas wulkanizacji t_{90} zwiększał się wraz ze wzrostem ilości oleju maszynowego. Dla wulkanizatów zawierających epoksydowany olej palmowy najmniejsze wartości t_{90} osiągnęły materiały EOP-1 oraz EOP-2,5, dalszy wzrost ilości dodanego EOP powodował wydłużenie optymalnego czasu wulkanizacji. W przypadku epoksydowanego oleju sojowego, dodatek tego plastyfikatora do 5 phr spowodował zmniejszenie, natomiast dodatek EOS w ilości 10 phr wydłużenie t_{90} . Wulkanizaty NR zawierające EOS w ilości 5 i 10 phr wykazały krótszy czas sieciowania od wulkanizatów zawierających EOP w tych samych ilościach. Jest to związane z budową chemiczną obu olejów. EOS zawiera więcej grup epoksydowych, które mogą reagować z zespołem wulkanizacyjnym w procesie sieciowania. Wulkanizaty zawierające EOP zawierają natomiast mniej grup epoksydowych, co sprawia, że ich łańcuchy mogą pełnić funkcję zawady przestrzennej wiązań podwójnych kauczuku naturalnego w procesie wulkanizacji. W przypadku mniejszych ilości plastyfikatora efekt ten nie jest tak widoczny. Przyrost momentu obrotowego jest większy dla wulkanizatu zawierającego 5 phr EOS, w porównaniu z materiałem EOP-5. Epoksydowany olej sojowy

elastomers reached their optimum vulcanization in about 5 minutes. The optimum vulcanization time of t_{90} increased with the increase in the amount of machine oil. For vulcanizates containing epoxidized palm oil, EOP-1 and EOP-2,5 reached the lowest t_{90} values, further increase in the amount of added EOP increased the optimal vulcanization time. In case of epoxidized soybean oil, the addition of this plasticizer to 5 phr resulted in a decrease in the optimal vulcanization time, while the addition of 10 phr of EOS prolonged the time of vulcanization. NR vulcanizates containing 5 and 10 parts by weight of EOS showed a shorter curing time than vulcanizates containing EOP in the same quantities. This situation is related to the chemical structure of both oils. EOS contains more epoxy groups that can react with the vulcanization unit during the crosslinking process. Vulcanizates containing EOP contain less epoxy groups, which makes their chains act as a spatial failure of the double bonds of natural rubber in the vulcanization process. In the case of smaller quantities of plasticizer, this effect is not so visible. The torque increase is higher for vulcanizates containing 5 phr of EOS, compared to EOP-5 mixture. Epoxidized soybean oil contributed to an increase in crosslinking density, while epoxidized palm oil contributed to a better plasticization of these materials.

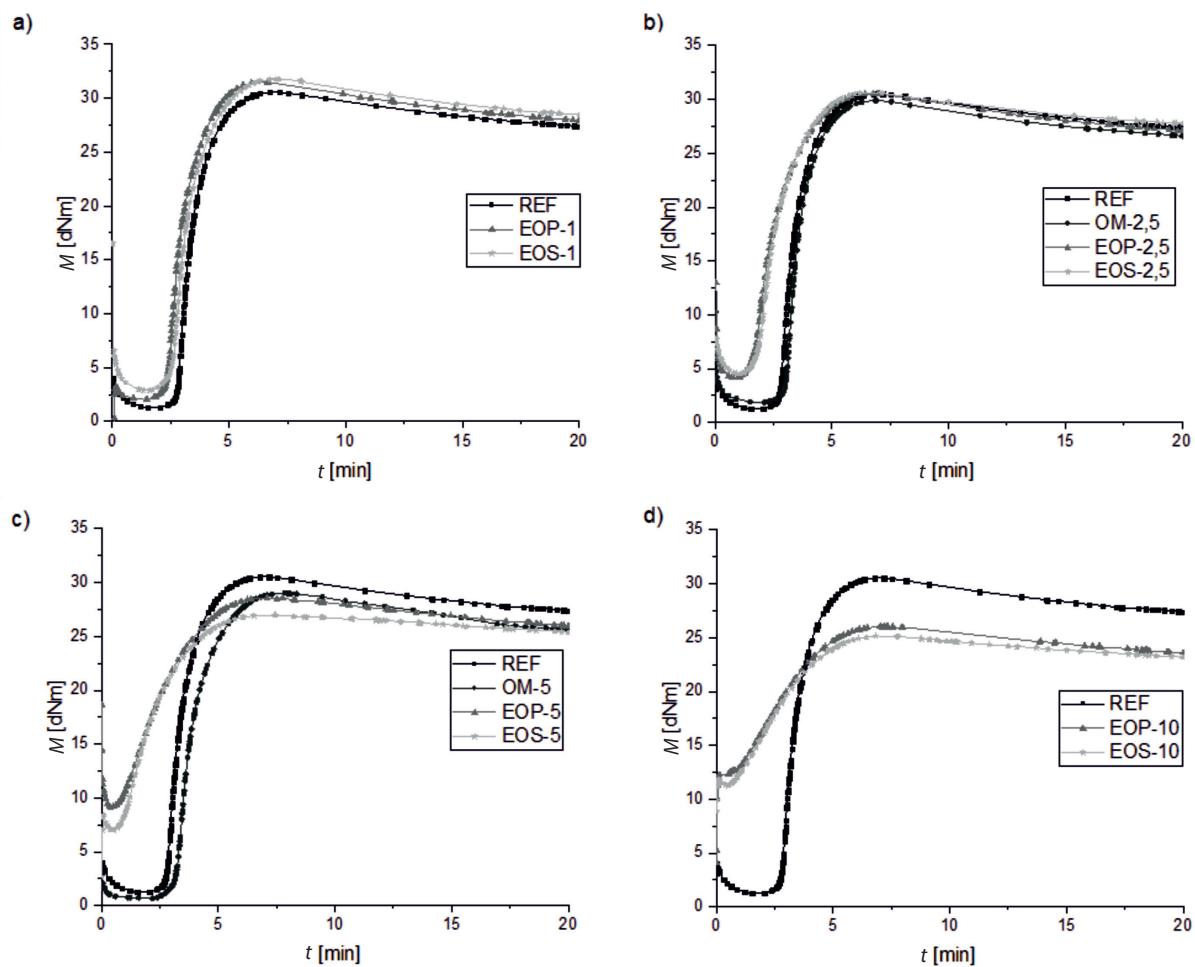
The volcametric curves shown in Figure 1 have shown that natural rubber elastomers containing epoxidized vegetable oils as plasticizers have a wide vulcanization plateau. A longer period of time, proving that these materials maintain optimal mechanical properties, is advantageous in terms of their applicability to elastomeric composites, which require longer vulcanization time.

In order to investigate the influence of vulcanization time on the mechanical properties of the obtained rubber elastomers, strength tests were carried out. The values with the data from the static tensile test and their graphical representation are shown in Table 3 and Figure 2 and Figure 3. The samples vulcanized during 5 minutes (Figure 2) were typically stronger than those that were vulcanized during 10 minutes (Figure 3). However, it is evident that materials containing epoxidized oils showed less change in strength after curing within 10 minutes than with machine oil and reference samples. The addition of a plasticizer up to 5 phr significantly improved the strength of the materials. Elastomers, which contained a larger amount of plasticizer and a reference blend, had the lowest R_m values among all the studied materials. Materials containing epoxidized palm oil had lower stress values than those to which EOS was added. Higher number of epoxy groups in the softener contributed to the increase in tensile strength.

The highest values of relative elongation at break were recorded for EOS-2,5 and EOS-10 vulcanizates, exceeding 700% in both times of vulcanization.

Tabela 2. Wyniki badań przebiegu wulkanizacji
Table 2. The results of the course of vulcanization tests

| Nazwa próbki Sample symbol | t_{10} [min] | t_{50} [min] | t_{90} [min] | ΔM [dNm] | $\Delta M_{0,9}$ [dNm] |
|-------------------------------|----------------|----------------|----------------|------------------|------------------------|
| REF | 2,98 ± 0,12 | 3,43 ± 0,12 | 4,82 ± 0,12 | 29,03 ± 0,18 | 27,79 ± 0,17 |
| OM-2,5 | 3,08 ± 0,06 | 3,49 ± 0,07 | 4,81 ± 0,08 | 28,01 ± 0,08 | 27,16 ± 0,11 |
| OM-5 | 3,30 ± 0,07 | 3,80 ± 0,04 | 5,38 ± 0,05 | 27,95 ± 0,38 | 26,65 ± 0,41 |
| EOP-1 | 2,48 ± 0,12 | 2,95 ± 0,12 | 4,41 ± 0,12 | 29,00 ± 0,42 | 28,33 ± 0,18 |
| EOP-2,5 | 1,68 ± 0,07 | 2,42 ± 0,05 | 4,36 ± 0,03 | 26,39 ± 0,09 | 27,80 ± 0,09 |
| EOP-5 | 1,18 ± 0,08 | 2,54 ± 0,13 | 4,90 ± 0,15 | 18,57 ± 0,77 | 26,38 ± 0,23 |
| EOP-10 | 1,24 ± 0,08 | 2,81 ± 0,10 | 5,11 ± 0,11 | 13,80 ± 0,13 | 24,86 ± 0,41 |
| EOS-1 | 2,53 ± 0,07 | 3,04 ± 0,08 | 4,64 ± 0,10 | 28,67 ± 0,22 | 28,76 ± 0,14 |
| EOS-2,5 | 2,29 ± 0,73 | 2,88 ± 0,59 | 4,56 ± 0,30 | 26,49 ± 1,39 | 27,44 ± 0,48 |
| EOS-5 | 1,15 ± 0,07 | 2,16 ± 0,08 | 4,41 ± 0,07 | 19,95 ± 0,25 | 25,10 ± 0,25 |
| EOS-10 | 1,12 ± 0,02 | 2,54 ± 0,08 | 4,75 ± 0,14 | 13,53 ± 0,34 | 23,98 ± 0,20 |



Rysunek 1. Krzywe wulkametryczne elastomerów kauczuku naturalnego o różnej zawartości plastyfikatorów: a) 1 phr b) 2,5 phr c) 5 phr d) 10 phr

Figure 1. Vulcanometric curves of natural rubber elastomers with different amount of plasticizers: a) 1 phr b) 2,5 phr c) 5 phr d) 10 phr

przyczynił się do zwiększenia gęstości usieciowania, natomiast epoksydowany olej palmowy do lepszej plastyfikacji tych materiałów.

Krzywe wulkametryczne przedstawione na Rysunku 1 wykazały, że elastomery kauczuku naturalnego zawierające epoksydowane oleje roślinne jako plastyfikatory, charakteryzują się szerokim plateau wulkanizacji. Szeroki zakres czasu, świadczący o zachowaniu optymalnych właściwości mechanicznych przez te materiały, jest korzystny pod względem możliwości ich zastosowania do otrzymywania kompozytów elastomerowych, wymagających dłuższego czasu wulkanizacji.

W celu zbadania wpływu czasu wulkanizacji na właściwości mechaniczne otrzymanych elastomerów kauczukowych, przeprowadzono badania wytrzymałościowe. Wartości z danymi uzyskanymi ze statycznej próby rozciągania przedstawiono w Tabeli 3 oraz na Rysunkach 2 i 3. Próbki wulkanizowane 5 minut (Rysunek 2) charakteryzowały się zwykle większą wytrzymałością niż te, które były wulkanizowane 10 minut (Rysunek 3). Niemniej jednak, widoczne jest, że materiały zawierające epoksydowane oleje wykazały mniejszą zmianę właściwości wytrzymałościowych po 10 minutach wulkanizacji niż w przypadku oleju maszynowego i próbek referencyjnych. Dodatek plastyfikatora do 5 phr wpłynął znacznie na poprawę wytrzymałości materiałów. Elastomery kauczukowe, które zawierały większą ilość zmiękczacza oraz wulkanizat REF, charakteryzowały się najniższymi wartościami R_m , spośród wszystkich badanych. Materiały, które zawierały epoksydowany olej palmowy charakteryzowały się niższymi wartościami naprężeń w porównaniu z tymi, do których dodawany był EOS. Większa ilość grup epoksydowych w zmiękczaczu przyczyniła się do wzrostu wytrzymałości na rozciąganie.

Największe wartości wydłużenia względnego przy zerwaniu odnotowano dla wulkanizatów EOS-2,5 oraz EOS-10, przekraczając one 700% dla obydwu czasów wulkanizacji. Rozpatrując wyniki uzyskane dla mieszanek wulkanizowanych 5 minut, materiały zawierające 2,5 oraz 5 phr oleju palmowego, przewyższały wyniki uzyskane dla tej samej zawartości oleju maszynowego. Epoksydowane oleje przyczyniły się do zwiększenia wartości wydłużeń, w porównaniu z olejem maszynowym.

Duża ilość zmiękczacza, a także dłuższy czas wulkanizacji, przekłada się na lepszą zdolność powrotu materiałów do stanu przed badaniem. Elastomery kauczukowe zawierające epoksydowany olej palmowy w ilości 5 oraz 10 phr charakteryzowały się małymi wartościami wydłużeń trwałych dla obydwu czasów wulkanizacji, co może wynikać z bardziej liniowej budowy łańcuchów, w porównaniu z EOS. Wulkanizaty plastyfikowane epoksydowanym olejem sojowym wykazują znacznie wyższe wartości ϵ_t dla czasu sieciowania 5 minut, jednak dla czasu 10 minut odznaczają się najmniejszymi wartościami spośród wszystkich

Considering the results obtained for the blends vulcanized within 5 minutes, the materials containing 2.5 and 5 parts by weight of palm oil exceeded the results obtained for the same content of machine oil. Epoxidized oils contributed to an increase in the value of elongations in comparison with machine oil.

A large amount of softener, as well as longer vulcanization time, translates into a better ability to return materials to their original state before testing. Elastomers containing epoxidized palm oil in the amount of 5 and 10 phr were characterized by low values of permanent extensions in both vulcanization times, which may result from more linear chain structure compared to EOS. Vulcanizates plasticized with epoxidized soybean oil showed significantly higher ϵ_t values for the curing time of 5 minutes, but for the time of 10 minutes they showed the lowest parameters among all the studied materials. This could be an effect of a decrease in crosslinking density as a result of exceeding the optimum vulcanization time. The highest value of permanent elongation was recorded for OM-2,5 vulcanizate and amounted to 33.4%. Equally high value of this parameter was characteristic for EOS-1 material. A significant elongation result was also recorded for EOP-2,5 vulcanizate, although it was below 30%, exactly 29.5%.

Analysis of the results obtained for materials vulcanized during 5 minutes showed that the highest values of elongation modules (1.2 MPa, 1.9 MPa and 2.6 MPa for 100, 200 and 300%) and Young's modulus were achieved by natural rubber elastomers, in which 2.5 phr of machine oil was used as a plasticizer. (Table 4, Table 5). OM-5 materials had the most similar modules values to EOS-1 in both vulcanization times. Natural rubber elastomers containing these types and quantities of plasticizers differed significantly only in Young's modulus values for crosslinking time of 10 minutes.

The values of the elongation modules 100, 200 and 300% decrease when the time exceeds 5 minutes. Exceptions are the REF elastomer for which the value has increased and the EOP-10 and EOS-10 materials for which the elongation modules have not changed. A similar situation could be observed for Young's modules – for 10 minutes their values decrease, except for EOP-1 vulcanizate, where the module more than doubled.

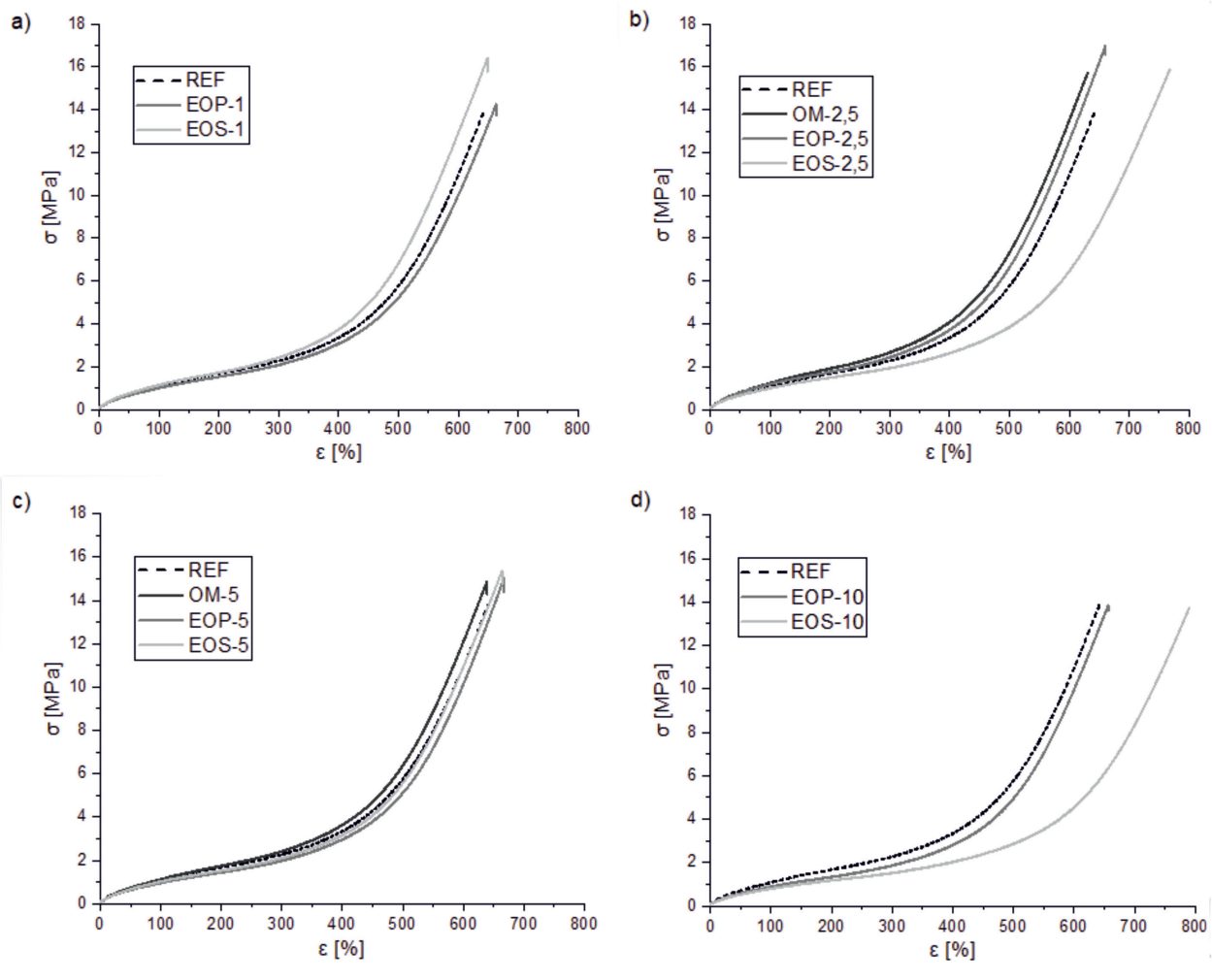
The highest static tensile strength was obtained for 5 min vulcanized samples containing 2.5 phr of machine oil, 2.5 phr of epoxidized palm oil and 1 phr of epoxidized soybean oil. Considering the changes in the properties of the materials for different crosslinking times, it was found that elastomers containing epoxidized oils were more resistant to deterioration after exceeding the optimum vulcanization time as compared to those containing machine oil.

Table 6 presents the results of density, abrasiveness, impact resilience and hardness of the vulcanizates

Tabela 3. Wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie względne przy zerwaniu oraz wydłużenie trwałe po zerwaniu dla płytek wulkanizowanych 5 i 10 minut

Table 3. Tensile strength, elongation at break and elongation after break for samples vulcanized in 5 i 10 minutes

| Nazwa próbki/ Sample symbol | Próbki wulkanizowane 5 min/ Samples vulcanized for 5 minutes | | | Próbki wulkanizowane 10 min/ Samples vulcanized for 10 minutes | | |
|-----------------------------------|---|-------------------|---------------------|---|-------------------|---------------------|
| | R_m [MPa] | ε [%] | ε_t [%] | R_m [MPa] | ε [%] | ε_t [%] |
| REF | 13,7 ± 0,4 | 627 ± 20 | 25,2 ± 1,5 | 12,0 ± 0,9 | 591 ± 11 | 26,5 ± 4,7 |
| OM-2,5 | 15,6 ± 0,2 | 626 ± 14 | 33,4 ± 3,5 | 12,5 ± 0,5 | 672 ± 13 | 23,4 ± 2,4 |
| OM-5 | 14,7 ± 0,2 | 640 ± 2 | 26,8 ± 4,7 | 12,9 ± 0,5 | 604 ± 2 | 24,5 ± 1,5 |
| EOP-1 | 14,1 ± 0,4 | 659 ± 4 | 27,1 ± 1,8 | 12,5 ± 0,2 | 672 ± 18 | 22,4 ± 0,1 |
| EOP-2,5 | 15,6 ± 1,3 | 633 ± 24 | 29,5 ± 2,2 | 13,5 ± 1,0 | 636 ± 7 | 23,4 ± 2,4 |
| EOP-5 | 14,6 ± 0,6 | 674 ± 6 | 22,5 ± 2,5 | 12,4 ± 0,4 | 699 ± 13 | 23,1 ± 2,9 |
| EOP-10 | 13,3 ± 0,7 | 644 ± 13 | 21,5 ± 2,6 | 14,0 ± 0,5 | 639 ± 17 | 20,6 ± 2,5 |
| EOS-1 | 16,4 ± 0,2 | 643 ± 9 | 33,4 ± 1,0 | 14,0 ± 0,1 | 643 ± 19 | 22,6 ± 2,4 |
| EOS-2,5 | 15,3 ± 1,0 | 752 ± 22 | 26,6 ± 2,4 | 13,2 ± 0,8 | 719 ± 15 | 19,1 ± 2,2 |
| EOS-5 | 15,8 ± 0,7 | 657 ± 8 | 26,1 ± 0,5 | 14,9 ± 0,5 | 671 ± 10 | 22,2 ± 1,2 |
| EOS-10 | 13,6 ± 0,2 | 780 ± 15 | 21,9 ± 0,7 | 13,0 ± 0,6 | 724 ± 7 | 18,7 ± 0,6 |



Rysunek 2. Wytrzymałość na rozciąganie próbek wulkanizowanych 5 minut o różnej zawartości plastyfikatorów: a) 1 phr b) 2,5 phr c) 5 phr d) 10 phr

Figure 2. Tensile strength for samples vulcanized in 5 minutes with different amount of plasticizers a) 1 phr b) 2,5 phr c) 5 phr d) 10 phr

badanych materiałów. Mogło to być skutkiem zmniejszenia gęstości usieciowania, w wyniku przekroczenia optymalnego czasu wulkanizacji. Największą wartość wydłużenia trwałego zarejestrowano dla wulkanizatu OM-2,5 i wynosiła ona 33,4%. Równie dużą wartością tego parametru charakteryzował się materiał EOS-1. Znaczny wynik wydłużenia zarejestrowano także dla wulkanizatu EOP-2,5, aczkolwiek była już to wartość poniżej 30%, dokładnie 29,5%.

Analiza wyników uzyskanych dla materiałów wulkanizowanych 5 minut wykazała, że największe wartości modułów wydłużeń (1,2 MPa, 1,9 MPa oraz 2,6 MPa dla 100, 200 i 300%) oraz modułu Younga osiągnęły elastomery kauczukowe, w których jako plastyfikator wykorzystano olej maszynowy w ilości 2,5 phr (Tabela 4, Tabela 5). Materiały OM-5 miały najbardziej zbliżone wartości modułów do EOS-1, w obydwu czasach wulkanizacji. Elastomery kauczuku naturalnego zawierające te rodzaje i ilości plastyfikatorów, różniły się znacznie tylko wartościami modułu Younga dla czasu 10 minut sieciowania.

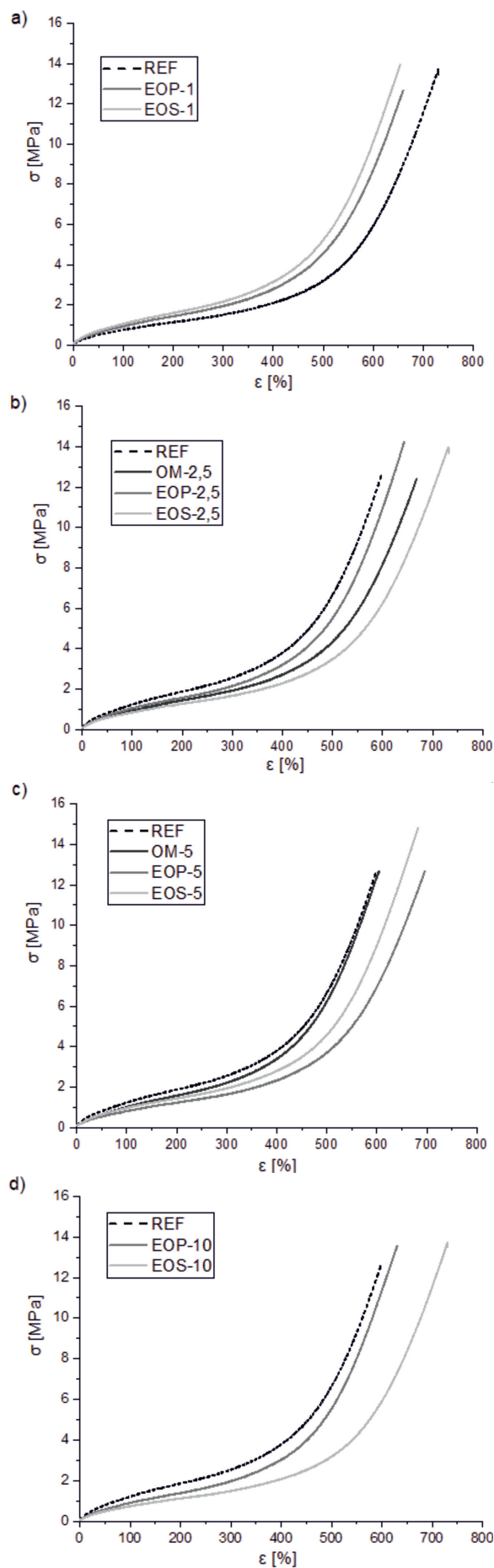
Wartości modułów wydłużeń 100, 200 i 300% maleją dla materiałów wulkanizowanych 10 minut. Wyjątkiem jest elastomer REF, dla którego wartość wzrosła oraz materiały EOP-10 i EOS-10, których moduły wydłużeń nie zmieniły się. Podobną sytuację można było zaobserwować dla modułów Younga – dla 10 minut ich wartości maleją, z wyjątkiem wulkanizatu EOP-1, którego moduł wzrósł ponad dwukrotnie.

Najwyższą wytrzymałość podczas statycznej próby rozciągania uzyskano dla próbek wulkanizowanych 5 minut, zawierających 2,5 phr oleju maszynowego, 2,5 phr epoksydowanego oleju palmowego oraz 1 phr epoksydowanego oleju sojowego. Rozpatrując zmiany właściwości materiałów dla różnych czasów sieciowania stwierdzono, że elastomery zawierające epoksydowane oleje były bardziej odporne na pogorszenie właściwości po przekroczeniu optimum wulkanizacji, w porównaniu z tymi, które zawierały olej maszynowy.

Tabela 6 przedstawia wyniki gęstości, ścieralności, odbojności i twardości otrzymanych wulkanizatów. Materiały zawierające epoksydowane oleje naturalne w ilości do 5 phr charakteryzowały się największymi wartościami gęstości spośród wszystkich rozpatrywanych elastomerów. Najmniejszą stratę objętości podczas badania ścieralności zarejestrowano dla wulkanizatów zawierających epoksydowany olej palmowy w ilości 1 oraz 2,5 phr. Materiały zawierające olej maszynowy oraz 10 phr plastyfikatorów były najmniej odporne na zużycie ściernie. Wulkanizat REF wykazywał największą elastyczność przy odbiciu. Dodatek

Rysunek 3. Wytrzymałość na rozciąganie próbek wulkanizowanych 10 minut o różnej zawartości plastyfikatorów: a) 1 phr b) 2,5 phr c) 5 phr d) 10 phr

Figure 3. Tensile strength for samples vulcanized in 10 minutes with different amount of plasticizers a) 1 phr b) 2,5 phr c) 5 phr d) 10 phr



każdego rodzaju zmiękczacza w ilości 2,5 phr, podczas wytwarzania mieszanek kauczuku naturalnego, skutkowało uzyskaniem podobnych wartości odbojności wulkanizatów w porównaniu z elastomerem referencyjnym. Twardość wulkanizatów malała wraz ze wzrostem ilości plastyfikatorów. Porównując właściwości materiałów zawierających EOP i EOS, wulkanizaty zawierające epoksydowany olej sojowy charakteryzowały się większymi wartościami gęstości i odbojności, natomiast te, które zawierały epoksydowany olej palmowy, wykazywały lepszą odporność na ścieranie. Potwierdza to wcześniejsze wnioski dotyczące wpływu

obtained. Materials containing epoxidized natural oils in amounts up to 5 phr were characterized by the highest density values among all the elastomers considered. The lowest loss of volume during abrasion testing was recorded for vulcanizates containing 1 and 2.5 phr of epoxidized palm oil. Materials containing machine oil and 10 phr of plasticizers were the least resistant to abrasive wear. REF vulcanizate showed the highest flexibility in rebound. The addition of 2.5 phr of each type of softener during the production of natural rubber blends resulted in a similar value of vulcanizates' impact resilience compared to the reference elastomer. The hardness of vulcanizates decreased with increasing amount

Tabela 4. Moduly wydłużeń dla 100, 200 i 300% materiałów wulkanizowanych 5 i 10 minut

Table 4. Tensile stress at 100, 200 and 300% elongation of materials vulcanized in 5 and 10 minutes

| Nazwa próbki/ Sample symbol | Próbki wulkanizowane 5 min / Samples vulcanized for 5 minutes | | | Próbki wulkanizowane 10 min / Samples vulcanized for 10 minutes | | |
|--------------------------------|--|-------------|-------------|--|-------------|-------------|
| | M100% [MPa] | M200% [MPa] | M300% [MPa] | M100% [MPa] | M200% [MPa] | M300% [MPa] |
| REF | 1,1 ± 0,0 | 1,7 ± 0,0 | 2,4 ± 0,1 | 1,2 ± 0,0 | 1,9 ± 0,1 | 2,6 ± 0,1 |
| OM-2,5 | 1,2 ± 0,0 | 1,9 ± 0,0 | 2,6 ± 0,1 | 0,9 ± 0,0 | 1,5 ± 0,1 | 2,0 ± 0,1 |
| OM-5 | 1,1 ± 0,0 | 1,7 ± 0,0 | 2,4 ± 0,0 | 1,0 ± 0,0 | 1,6 ± 0,1 | 2,2 ± 0,1 |
| EOP-1 | 1,0 ± 0,0 | 1,6 ± 0,0 | 2,1 ± 0,0 | 0,9 ± 0,0 | 1,4 ± 0,0 | 1,9 ± 0,0 |
| EOP-2,5 | 1,2 ± 0,0 | 1,8 ± 0,0 | 2,5 ± 0,1 | 1,0 ± 0,0 | 1,6 ± 0,0 | 2,1 ± 0,1 |
| EOP-5 | 0,9 ± 0,1 | 1,4 ± 0,1 | 1,9 ± 0,1 | 0,8 ± 0,0 | 1,2 ± 0,0 | 1,7 ± 0,1 |
| EOP-10 | 0,9 ± 0,0 | 1,4 ± 0,1 | 1,9 ± 0,0 | 0,9 ± 0,0 | 1,4 ± 0,0 | 2,0 ± 0,1 |
| EOS-1 | 1,1 ± 0,0 | 1,7 ± 0,0 | 2,4 ± 0,0 | 1,0 ± 0,1 | 1,6 ± 0,1 | 2,1 ± 0,2 |
| EOS-2,5 | 1,0 ± 0,0 | 1,5 ± 0,0 | 1,9 ± 0,1 | 0,9 ± 0,1 | 1,4 ± 0,2 | 1,8 ± 0,3 |
| EOS-5 | 1,0 ± 0,0 | 1,5 ± 0,0 | 2,1 ± 0,0 | 0,9 ± 0,1 | 1,3 ± 0,1 | 1,8 ± 0,2 |
| EOS-10 | 0,8 ± 0,1 | 1,1 ± 0,1 | 1,4 ± 0,1 | 0,8 ± 0,0 | 1,1 ± 0,0 | 1,5 ± 0,0 |

Tabela 5. Moduly Younga materiałów wulkanizowanych w czasie 5 i 10 minut

Table 5. Young's modulus of materials vulcanized in 5 and 10 minutes

| Nazwa próbki/ Sample symbol | Próbki wulkanizowane 5 min / Samples vulcanized for 5 minutes | | Próbki wulkanizowane 10 min / Samples vulcanized for 10 minutes | |
|--------------------------------|--|--|--|--|
| | Moduł Younga [GPa]/Young's modulus | | | |
| REF | 0,0573 ± 0,0116 | | 0,0701 ± 0,0175 | |
| OM-2,5 | 0,0619 ± 0,0164 | | 0,0337 ± 0,0165 | |
| OM-5 | 0,0520 ± 0,0160 | | 0,0172 ± 0,0053 | |
| EOP-1 | 0,0263 ± 0,0037 | | 0,0636 ± 0,0046 | |
| EOP-2,5 | 0,0542 ± 0,0887 | | 0,0348 ± 0,0117 | |
| EOP-5 | 0,0415 ± 0,0187 | | 0,0454 ± 0,0172 | |
| EOP-10 | 0,0381 ± 0,0177 | | 0,0409 ± 0,0168 | |
| EOS-1 | 0,0545 ± 0,0145 | | 0,0439 ± 0,0023 | |
| EOS-2,5 | 0,0327 ± 0,0194 | | 0,0523 ± 0,0184 | |
| EOS-5 | 0,0492 ± 0,0021 | | 0,0525 ± 0,0095 | |
| EOS-10 | 0,0107 ± 0,0081 | | 0,0326 ± 0,0122 | |

budowy łańcuchów olejów na gęstość usieciowania i właściwości elastyczne.

Badanie DMA pozwoliło określić właściwości termomechaniczne materiałów zawierających 2,5 phr plastyfikatora, wulkanizowanych 5 minut. Były one wybrane ze względu na najlepsze właściwości mechaniczne spośród wszystkich przygotowanych materiałów. Wartości modułów zachowawczego i stratności, dla wulkanizatów zawierających epoksydowane oleje roślinne, znacznie przewyższały wartości uzyskane dla gumy z olejem maszynowym (Rysunek 4a). Oznaczało to, że materiały te były bardziej sztywne i do ich odkształcenia potrzeba było większych wartości naprężeń. W stanie szklistym, w temperaturze -90°C , najwyższą wartością modułu zachowawczego (5766 MPa) charakteryzowała się próbka EOS-2,5. Może to wynikać z jej wyższej gęstości usieciowania, w porównaniu z pozostałymi materiałami. Nieco niższą wartość (5709 MPa) w tej temperaturze odnotowano dla EOP-2,5. Jest ona nadal sporo wyższa od wartości uzyskanej dla OM-2,5, która w temperaturze -90°C wynosiła 5007 MPa. Większa sztywność może być spowodowana zawadą przestrzenną, wynikającą z bardziej liniowej budowy łańcuchów plastyfikatora EOP. W temperaturze około -56°C zaobserwowano początek przejścia ze stanu szklistego w stan lepko-sprężysty wulkanizatów zawierających epoksydowany olej sojowy oraz palmowy. Ich wartości modułów wynosiły 5000 MPa, natomiast zjawisko to dla wulkanizatów z olejem maszynowym ujawnia się dopiero dla $E' = 3020$ MPa, w temperaturze -47°C . W temperaturze -30°C wszystkie badane podczas DMA materiały przechodziły w stan wysokoelastyczny. Najwyższym modułem stratności odznaczał się materiał zawierający epoksydowany olej palmowy i ta wartość wynosiła

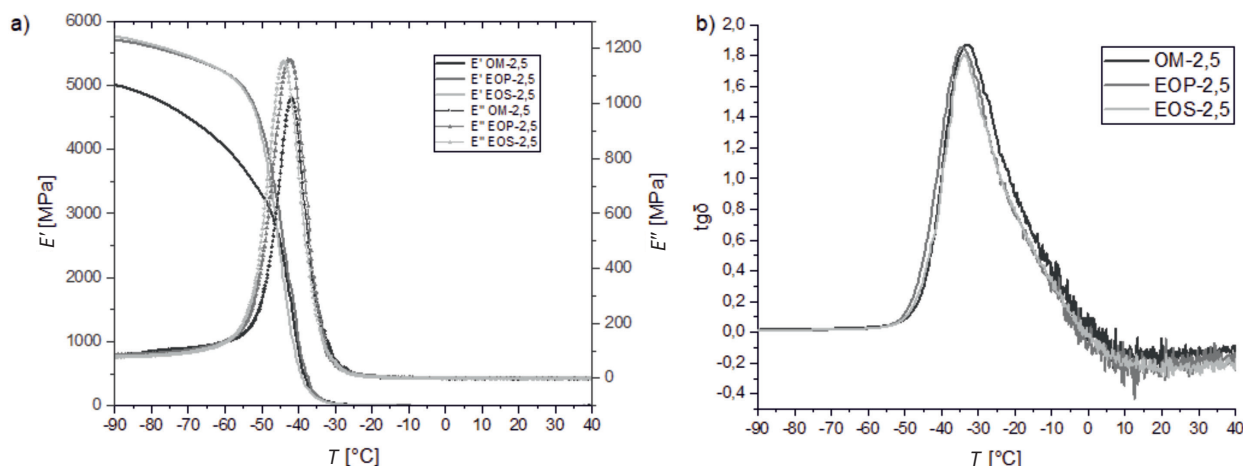
of plasticizers. Comparing the properties of materials containing EOP and EOS, vulcanizates containing epoxidized soybean oil showed higher densities and impact resilience, while those containing epoxidized palm oil showed better abrasion resistance. This confirms earlier conclusions regarding the influence of oil chain structure on crosslinking density and elastic properties.

DMA test allowed to determine thermomechanical properties of materials containing 2.5 phr plasticizer, vulcanized for 5 min. They were selected due to high mechanical properties from among all prepared materials. The values of storage modulus and loss modulus for vulcanizates containing epoxidized vegetable oils significantly exceeded the values obtained for rubber with machine oil (Fig. 4a). This meant that the materials were more rigid and higher stress values were needed to deform them. In the vitreous state, e.g. at -90°C , the highest value of the storage modulus was found for the sample EOS-2,5 and its value was 5766 MPa. This may be due to its higher crosslinking density in comparison with other materials. Slightly lower value at this temperature was recorded for EOP-2,5 and amounted to it: $E' = 5709$ MPa. It is still much higher than the value obtained for OM-2,5, which at -90°C was 5007 MPa. Higher stiffness may be caused by the assumption of spatial failure, resulting from the more linear structure of EOP plasticizer chains, described above. The beginning of transition from vitreous to viscoelastic state of vulcanizates containing epoxidized soybean oil and palm oil was observed at the temperature of about -56°C . Their modulus values amounted to 5000 MPa, whereas this phenomenon for vulcanizates with machine oil is visible only for $E' = 3020$ MPa, at -47°C . At a temperature of -30°C , all the materials tested during DMA went into a highly flexible state.

Tabela 6. Gęstość, ścieralność, odbojność i twardość otrzymanych wulkanizatów

Table 6. Results of density, abrasiveness, impact resilience and hardness of the obtained vulcanizates

| Nazwa próbki/ Sample symbol | Gęstość/Density [g/cm ³] | Ścieralność/ Abrasive-ness [cm ³] | Odbojność/Impact resilience [%] | Twardość/Hardness [°Sh A] |
|--------------------------------|--------------------------------------|--|------------------------------------|------------------------------|
| REF | 1,777 ± 0,006 | 0,167 ± 0,008 | 78,37 ± 1,62 | 50,8 ± 0,4 |
| OM-2,5 | 1,774 ± 0,007 | 0,169 ± 0,008 | 76,72 ± 1,90 | 50,2 ± 0,8 |
| OM-5 | 1,778 ± 0,016 | 0,155 ± 0,011 | 75,98 ± 1,28 | 48,6 ± 0,3 |
| EOP-1 | 1,803 ± 0,011 | 0,143 ± 0,008 | 76,10 ± 1,07 | 48,8 ± 0,5 |
| EOP-2,5 | 1,802 ± 0,008 | 0,143 ± 0,006 | 76,41 ± 0,60 | 48,7 ± 0,4 |
| EOP-5 | 1,796 ± 0,004 | 0,147 ± 0,002 | 72,22 ± 1,73 | 44,5 ± 0,5 |
| EOP-10 | 1,756 ± 0,004 | 0,175 ± 0,003 | 70,72 ± 0,92 | 42,5 ± 0,2 |
| EOS-1 | 1,806 ± 0,013 | 0,145 ± 0,007 | 74,10 ± 1,00 | 47,9 ± 0,4 |
| EOS-2,5 | 1,791 ± 0,008 | 0,152 ± 0,005 | 76,29 ± 1,96 | 48,9 ± 0,4 |
| EOS-5 | 1,805 ± 0,025 | 0,157 ± 0,010 | 73,61 ± 1,45 | 44,3 ± 0,3 |
| EOS-10 | 1,779 ± 0,008 | 0,171 ± 0,004 | 72,95 ± 1,38 | 41,2 ± 0,5 |



Rysunek 4. Wyniki badań DMA dla elastomerów kauczukowych zawierających 2,5 phr plastyfikatora, wulkanizowanych 5 minut: a) zależności modułu zachowawczego (E') oraz modułu stratności (E'') od temperatury b) zależności $\tan\delta$ od temperatury

Figure 4. Results DMA testing for elastomers containing 2,5 phr plasticizer, vulcanized during 5 minutes: a) dependence of the storage modulus (E') and loss modulus (E'') on temperature b) dependence of tangens delta on temperature

1159 MPa w temperaturze -43°C . Niższą wartość osiągnięto dla EOS-2,5: $E'' = 1149$ MPa w temp. -44°C , natomiast dla OM-2,5 wartość modułu stratności wynosiła 1025 MPa w temp. -42°C . Wartości temperatury zeszklenia dla wszystkich rozpatrywanych wulkanizatów były podobne (Rysunek 4b). Uzyskane wartości wynoszą dla EOS-2,5: $T_g = -34^{\circ}\text{C}$, $\tan\delta = 1,85$; dla EOP-2,5: $T_g = -33^{\circ}\text{C}$, $\tan\delta = 1,80$ oraz dla OM-2,5: $T_g = -32^{\circ}\text{C}$, $\tan\delta = 1,86$. Wartość $\tan\delta$ jest skorelowana ze zdolnością materiałów do tłumienia drgań [29, 31]. OM-2,5 oraz EOS-2,5 ze względu na budowę łańcuchów oznaczały się minimalnie wyższymi wartościami $\tan\delta$, w porównaniu z wulkanizatem zawierającym epoksydowany olej palmowy.

The highest loss modulus was observed for the material containing epoxidized palm oil and this value was 1159 MPa at the temperature of -43°C . A lower value was achieved for EOS-2,5: $E'' = 1149$ MPa at -44°C , whereas for OM-2,5 the value of loss modulus was 1025 MPa at -42°C . The glass transition temperatures for all the vulcanizates were similar (Fig. 4b). The obtained values are for EOS-2,5: $T_g = -34^{\circ}\text{C}$, $\tan\delta = 1.85$, for EOP-2,5: $T_g = -33^{\circ}\text{C}$, $\tan\delta = 1.80$ and for OM-2,5: $T_g = -32^{\circ}\text{C}$, $\tan\delta = 1.86$. The $\tan\delta$ value is correlated with the ability of the materials to suppress vibrations [29, 31]. OM-2,5 and EOS-2,5, due to the structure of the chains, indicated slightly higher values of $\tan\delta$, in comparison with vulcanizates containing epoxidized palm oil.

4. Podsumowanie

Otrzymano wulkanizaty kauczuku naturalnego, różniące się zawartością i rodzajem plastyfikatora oraz czasem wulkanizacji. Do każdej mieszanki zastosowano jako napełniacz kredę w ilości 40 phr. Uzyskane krzywe wulkametryczne wykazały, że wartości momentu obrotowego malały wraz ze wzrostem zawartości plastyfikatora, a optymalny czas wulkanizacji wynosił około 5 minut. Niemniej zaobserwowano szeroki zakres plateau wulkanizacji dla materiałów, w których rolę plastyfikatora odgrywały epoksydowane oleje roślinne. Badania wytrzymałościowe potwierdziły nieznaczne pogorszenie właściwości mechanicznych elastomerów zwulkanizowanych w czasie 10 minut, w porównaniu z materiałami wulkanizowanymi 5 minut. Materiały zawierające epoksydowane oleje roślinne charakteryzują się mniejszym pogorszeniem

4. Summary

Natural rubber vulcanizates were obtained, differing in content and type of plasticizer and vulcanization time. For each mixture chalk in the amount of 40 phr was used as a filler. The obtained vulcametric curves showed that torque values decreased with increasing plasticizer content and the optimum vulcanization time was about 5 minutes. However, a wide range of vulcanization plateau was observed for materials in which epoxidized vegetable oils acted as plasticizers. Strength tests confirmed a slight deterioration of mechanical properties of elastomers vulcanized for 10 minutes in comparison with materials vulcanized for 5 minutes. Materials containing epoxidized vegetable oils are characterized by a smaller deterioration of strength properties after exceeding the optimum vulcanization

właściwości wytrzymałościowych po przekroczeniu optimum wulkanizacji, niż w przypadku oleju maszynowego i próbek referencyjnych. Analiza elastomerów kauczuku naturalnego wulkanizowanych 5 minut wykazała, że materiały zawierające EOP i EOS miały wyższe wartości wytrzymałości na rozciąganie wraz z lepszą zdolnością powrotu do stanu sprzed rozciągania. Zastosowanie EOS przyczyniło się do otrzymania elastomerów o większej gęstości usieciowania, natomiast zastosowanie EOP przyczyniło się do zwiększenia uplastycznienia. Materiały wulkanizowane 5 minut i zawierające 2,5 phr plastyfikatora zostały wybrane do badań DMA. Wartości modułów: zachowawczego i stratności dla epoksydowanych olejów roślinnych znacznie przewyższały wartości uzyskane dla oleju maszynowego, przy czym jedno z wyższych wartości uzyskano dla wulkanizatów zawierających EOS. Wartości temperatury zeszklenia dla wszystkich rozpatrywanych wulkanizatów były podobne. Stwierdzono, że epoksydowane oleje naturalne dodawane w ilości maksymalnie do 5 phr wpływają na poprawę wybranych właściwości mechanicznych otrzymanych wulkanizatów kauczuku naturalnego.

time than in the case of machine oil and reference samples. Analysis of natural rubber elastomers vulcanized during 5 minutes showed that the materials containing EOP and EOS had higher tensile strength values together with better ability to return to the pre-stretch state. The use of EOS contributed to obtaining higher crosslinking density elastomers, while the use of EOP contributed to the increase of plasticization. Materials vulcanized within 5 minutes and containing 2.5 phr plasticizer were selected for DMA. The values of storage and loss modulus for epoxidized vegetable oils significantly exceeded the values obtained for machine oil, while one of the higher values was obtained for vulcanizates containing EOS. The glass transition temperatures for all the vulcanizates under consideration were similar. It was found that epoxidized natural oils added up to 5 phr improved selected mechanical properties of the obtained natural rubber vulcanizates.

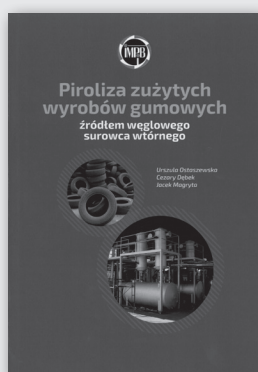
Literatura/Literature

1. Antczak B., Ciechanowicz L., *Guma.Poradnik inżyniera i technika*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1981, 171–182.
2. Pellizzari B., Dohan J.M., Bacchelli F., *Elastomery*, 2017, **21**, 3, 159–166.
3. Bystram K., *Poradnik inżyniera: przemysł tłuszczowy*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1976, 108–116.
4. Raju P., Nandan V., Kutty S.K.N., *Progress in Rubber Plastics Recycling Technology*, 2007, **23**, 3, 169–180.
5. Costa H.M., Ramos V.D., Abrantes T.A.S., *Polímeros*, 2004, **14**, 1, 46–50.
6. Fernandez S., Kunchandy S., Ghosh S., *Journal of Polymers and the Environment*, 2015, **23**, 4, 526–533.
7. Fernandez S., Kunchandy S., *Oriental Journal of Chemistry*, 2013, **29**, 1, 219–226.
8. Milchert E., Smagowicz A., *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2009, **86**, 12, 1227–1233.
9. Peng Y.H., Lin H.D., *Advanced Materials Research*, 2014, **852**, 256–261.
10. Benaniba M.T., Belhaneche-Bensema N., Gelbard G., *Energy, Education, Science Technology*, 2008, **21**, 12, 71–82.
11. Czub P., „Modyfikowane oleje roślinne oraz produkty chemicznej degradacji odpadowego poli(tereftalanu etyleny) jako ekologiczne surowce do żywic epoksydowych”, *Monografia 366*, Politechnika Krakowska, 2008, 14–15.
12. Praca zbiorowa, *Materiały poliuretanowe* (red. Prociak A., Rokicki G., Ryszkowska J.), Wydawnictwo Naukowe PWN, 2016, 66–71.
13. McMurry J., *Chemia organiczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2005, 1028–1029.

14. Smagowicz A., *Otrzymywanie epoksydowanego oleju rzepakowego*, Praca doktorska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, 2011, 16.
15. Prociak A., *Polimery*, 2008, **53**, 3, 195–200.
16. Pawlik H., Prociak A., *Journal of Polymers and the Environment*, 2012, **20**, 2, 438–445.
17. Datta J., Głowińska E., *Cellulose*, 2015, **23**, 1, 581–592.
18. Alsagayar Z.S., Arsad A.B., *Advanced Materials Research*, 2015, **1113**, 13–18.
19. Czub P., *Polimery*, 2006, **51**, 11–12, 821–828.
20. Czub P., *Polimery*, 2013, **58**, 2, 135–139.
21. Lenartowicz M., Rymarz G., *PlastNews* 05'2011.
22. Baltacıoğlu H., Balköse D., *Journal of Applied Polymer Science*, **74**, 10, 2488–2498.
23. Dasgupta S., Agrawala S.L., Bandyopadhyaya S., *Polymer Testing*, 2007, **26**, 4, 489–500.
24. Jayewardhana W.G.D., Perera G.M., Edirisinghe D.G., *Journal of the National Science Foundation of Sri Lanka*, 2009, **37**, 3, 187–193.
25. Chandrasekara G., Mahanama M.K., Edirisinghe D.G., *Journal of the National Science Foundation of Sri Lanka*, 2011, **39**, 3, 245–252.
26. Sahakaro K., Beraheng A., *Rubber Chemistry and Technology*, 2011, **84**, 2, 200–214.
27. Nasruddin, Susanto T., *Journal of Physics Conference Series*, 2018, **1095**, 1, 012027.
28. Nazurah M.N.A., Romli A.Z., Wahab M.A.A., *Advanced Materials Research*, 2013, **812**, 216–220.
29. Głowińska E., Datta J., Parcheta P., Kaźmierczak N., *Journal of Renewable Materials*, 2018, **6**, 7, 680–697.
30. Błażek K., Parcheta P., Ostaszewska U., Datta J., *Elastomery*, 2018, **22**, 109–119.
31. Parcheta P., Datta J., *Iranian Polymer Journal*, 2017, **26**, 453–466.

Instytut IMPIB, Oddział Elastomerów i Technologii Gumi w Piastowie oferuje monografię autorstwa Urszuli Ostaszewskiej, Cezarego Dębka, Jacka Magryty

Piroliza zużytych wyrobów gumowych źródłem węglowego surowca wtórnego



Monografia jest skierowana do szerokiego grona odbiorców: specjalistów zajmujących się recyklingiem odpadów gumowych, przedstawicieli przemysłu gumowego, jednostek naukowo-badawczych, a także do osób mających zamiar inwestować w nowe projekty dotyczące recyklingu gumy. Może stanowić cenną pomoc dla studentów i nauczycieli akademickich kierunków technicznych. Monografia jest poświęcona pirolizie odpadów gumowych i zużytych wyrobów gumowych, zwłaszcza opon. Skoncentrowano się w niej na praktycznym zastosowaniu produktu węglowego uzyskanego w wyniku pirolizy. Zawiera również wyniki ostatnich prac dotyczących zastosowania produktów pirolizy, głównie węgla popirolitycznego w technologii gumy oraz sorbentów węglowych. Cena jednego egzemplarza 50 zł + 5% VAT (do ceny zostaną dołączone koszty wysyłki).

Zamówienia prosimy kierować na adres:
 Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników
 Oddział Elastomerów i Technologii Gumi
 Ul. Harcerska 30; 05-820 Piastów
 e-mail: u.pawlowska@impib.pl
 fax: 22 723 71 69, tel.: 22 723 60 25 do 29 wew. 289