

Hossein Kazemi¹, Frej Mighri¹, Keun-Wan Park², Farnaz Shahamati Fard¹, Denis Rodrigue¹

¹ Department of Chemical Engineering, Université Laval, Quebec, G1V0A6, Canada

² Advanced Technology, CAMSO, Magog, J1X 0E6, Canada

Email: denis.rodrigue@gch.ulaval.ca

Kinetyka wulkanizacji i właściwości mieszanek kauczuku naturalnego opartych na włóknie klonowym/krzemionce/sadzy

Rosnąca obawa o zmniejszanie się zasobów surowców nieodnawialnych i ropopochodnych doprowadziła do wzrostu zainteresowania rozwojem mieszanek na bazie kauczuku naturalnego (NR) napełnionych naturalnym wzmocnieniem pochodzącym ze źródeł biodegradowalnych i odnawialnych. Ze względu na ich słabą kompatybilność z NR, mikronowych rozmiarów włókna naturalne nie mogą być bezpośrednio stosowane jako substytut konwencjonalnych napełniaczy wzmacniających. Mogą być one jednak używane w połączeniu z napełniaczami wzmacniającymi w celu stworzenia hybrydowego systemu zmniejszającego koszty, gęstość i czas przetwarzania mieszanek kauczukowych. W badaniach wykorzystano sadzę, krzemionkę i włókna klonowe jako hybrydowy system napełniający w mieszance opartej na kauczuku naturalnym. W szczególności zbadano wpływ zawartości krzemionki/klonu na kinetykę i morfologię wulkanizacji oraz właściwości mechaniczne i fizyczne wulkanizatów NR. Wyniki badań wykazały, że włókna klonowe zwiększają szybkość reakcji sieciowania, natomiast krzemionka ją zmniejsza. Ponadto krzywe sieciowania wykazały, że mieszanki NR napełnione włóknami klonowymi mają większą odporność na starzenie w wyższej temperaturze sieciowania niż mieszanki NR napełnione krzemionką. Stwierdzono również, że wyższy stosunek włókien klonowych do krzemionki prowadzi do zmniejszenia wytrzymałości na rozciąganie, wydłużenia przy zerwaniu i gęstości, ale wzrostu twardości i modułu sprężystości przy rozciąganiu. Analiza morfologiczna potwierdziła niekompatybilność włókien klonowych i NR (puste przestrzenie międzyfazowe), a wprowadzenie wysokiej zawartości krzemionki wynoszącej 20 phr (20 części masowych na 100 części masowych kauczuku) spowodowało aglomerację wewnątrz mieszanek kauczukowych.

Słowa kluczowe: kauczuk naturalny, wzmocnienie hybrydowe, kinetyka wulkanizacji, właściwości mechaniczne.

Vulcanization kinetics and properties of natural rubber hybrid composites based on maple/silica/carbon black

The rising concern of decreasing non-renewable and petroleum-based resources led to increasing interests in the development of natural rubber (NR)-based composites filled with natural reinforcement coming from biodegradable and renewable sources. Nevertheless, because of their poor compatibility with NR, micron-sized natural fibers cannot be directly used as a substitute for conventional reinforcing fillers. However, they can be used in combination with reinforcing fillers to form a hybrid system to reduce the costs, density and processing time of rubber compounds. In this study, carbon black, silica and maple fibers were used as a hybrid filler system into a natural rubber formulation. In particular, the effect of silica/maple content was investigated to determine its effect on the vulcanization kinetics and morphology, as well as on the mechanical and physical properties of NR. The results showed that maple fibers increased the crosslinking reaction rate while silica decreased it. Furthermore, the curing curves showed that NR compounds filled with maple fibers had better ageing resistance at higher curing temperatures compared with NR compounds filled with silica. It was also found that higher maple fibers/silica ratio led to lower tensile strength, elongation at break and density, but higher hardness and tensile modulus. Finally, a morphological analysis confirmed the incompatibility between maple fibers and NR (interfacial voids) and that the inclusion of high silica content (20 phr) resulted in agglomeration inside the rubber compounds.

Keywords: natural rubber, hybrid reinforcement, vulcanization kinetics, mechanical properties.

1. Wstęp

Obecnie większość mieszanek kauczuku naturalnego (NR) jest wytwarzana z wykorzystaniem materiałów ropopochodnych, które do produkcji potrzebują dużej ilości energii. Energia potrzebna do produkcji materiałów ropopochodnych prowadzi do wzrostu kosztów produkcji i problemów związanych z ochroną środowiska. Jednakże materiały celulozowe mogą rozwiązać te problemy, ponieważ są łatwo dostępne, odnawialne, biodegradowalne i niedrogie. Dlatego też stosowanie ich w kompozycjach NR jest uważane za obiecujący temat badawczy [1]. Materiały lignocelulozowe można pozyskiwać z różnych źródeł naturalnych, takich jak rośliny i drzewa [2]. Poprzednie badania wykazały, że wytrzymałość na rozciąganie kompozytów z włókien naturalnych/NR zmniejsza się wraz ze wzrostem zawartości włókien [3–6]. Zachowanie to było związane ze słabą kompatybilnością napełniacza i matrycy, ponieważ włókna naturalne są hydrofilowe, a NR jest hydrofobowy. W związku z tym opracowano różne modyfikacje włókien naturalnych [7–11]. Najczęściej stosowanymi i najskuteczniejszymi metodami ich modyfikowania są: alkalizowanie i stosowanie silanowych środków sprzęgających [1, 8, 12–14]. Nawet jeśli modyfikacje te poprawiają właściwości mechaniczne napełniaczy, to nie można ich porównywać z konwencjonalnymi napełniaczami wzmacniającymi, takimi jak sadza i krzemionka. Jednak, mimo że włókna naturalne zmniejszają wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu, mogą one poprawić inne właściwości, takie jak twardość i moduł sprężystości przy rozciąganiu, jednocześnie zmniejszając gęstość i czas sieciowania mieszanek kauczukowych. Aby wykorzystać naturalne włókna, powstał pomysł polegający na połączeniu ich z bardziej standardowymi napełniaczami, takimi jak krzemionka i sadza, w celu stworzenia systemu hybrydowego. Wykazano, że napełniacze hybrydowe zapewniają doskonałe właściwości mechaniczne [15–18]. Ponadto, łączenie włókien naturalnych z krzemionką i sadzą może mieć pozytywny wpływ na szybkość reakcji (sieciowanie/wulkanizacja) [19, 20].

W niektórych publikacjach stwierdzono, że włókna naturalne mogą poprawić szybkość sieciowania kompozytów NR [1, 3, 21]. Nie przeprowadzono jednak pełnego badania kinetyki kompozytów NR w celu ilościowego określenia tej obserwacji. Ponadto nie przeprowadzono badań mających na celu określenie wpływu włókien naturalnych na stabilność rewersyjną mieszanek NR podczas wulkanizacji.

W pracy podjęto pełne badania mające na celu scharakteryzowanie kinetyki wulkanizacji i procesu rewersji kompozycji NR. Niektóre włókna naturalne, takie jak konopie [22], łupina ryżowa [18], sisal [23], słoma pszenna [24], kokos [25] i len [26], zostały wykorzystane w mieszanekach włókien naturalnych/NR. Włókna klonowe, uważane za jedno z najpowszechniejszych

1. Introduction

Nowadays, most natural rubber (NR) compounds are produced from petroleum-based materials, which need a high amount of energy for their production. The energy required for producing petroleum-based materials leads to an increase in production costs and environmental issues. However, cellulose-based materials can tackle these problems as they are readily available, renewable, biodegradable and inexpensive. Therefore, using them in NR composites is considered as a promising research topic [1]. These lignocellulosic materials can be obtained from different natural sources like plants and trees [2]. Previous studies reported that the tensile strength of natural fiber/NR composites decreased with increasing fiber content [3–6]. This behavior was related to the poor compatibility between the filler and the matrix since natural fibers are hydrophilic while NR is hydrophobic. Therefore, different modifications have been developed for natural fibers [7–11]. The most common and effective treatments are alkali treatment and the use of silane coupling agents [1, 8, 12–14]. Even though these treatments are useful to improve the mechanical properties, they cannot be compared with conventional reinforcing fillers, such as carbon black and silica. On the other hand, although natural fibers decrease the tensile strength and the elongation at break, they can improve other properties like hardness and tensile modulus, while reducing the density and curing time of rubber compounds. To take advantages of the natural fibers, the idea is to combine them with more standard particles, like silica and carbon black, to produce a hybrid system. Hybrid fillers have been shown to produce excellent mechanical properties [15–18]. Furthermore, the incorporation of natural fibers with silica and carbon black can have a positive effect on the reaction rates (curing/vulcanization) [19, 20].

Some publications reported that natural fibers could improve the curing rate of NR composites [1, 3, 21]. However, no complete kinetics study was performed on NR composites to quantify this observation. Furthermore, no study was conducted to determine the effect of natural fibers on the reversion stability of NR composites during vulcanization.

In this study, a complete investigation was undertaken to characterize the vulcanization kinetics and reversion process of NR composites. Some natural fibers such as hemp [22], rice husk [18], sisal [23], wheat straw [24], coir [25] and flax [26] have been used in natural fibers/NR composites. Here, maple fibers, considered as one of the most abundant in Canada, is used as a new source of natural fiber in NR composites. Furthermore, a combination of maple fibers with carbon black and silica to form a hybrid filler system is investigated for a range of concentration (0 to 20 phr for both maple fibers and silica). From the samples produced, a set of characterizations is made including

w Kanadzie, są wykorzystywane jako nowe źródło włókna naturalnego w kompozycjach NR. Ponadto badane jest połączenie włókien klonowych z sadzą i krzemionką w celu utworzenia hybrydowego systemu napełniacza dla zakresu stężenia 0–20 phr (0–20 cz. mas./100 cz. kauczuku) dla włókien klonowych i krzemionki). Dla wytworzonych próbek jest sporządzany zestaw charakterystyk, w tym kinetyka wulkanizacji, a także właściwości morfologiczne, mechaniczne i fizyczne kompozycji. Pierwszym krokiem było ustalenie zawartości sadzy; nie przeprowadzono obróbki powierzchniowej włókien klonowych.

2. Część doświadczalna

2.1. Materiały

Kauczuk naturalny (TSR20), siarka, *N-tert*-butylo-2-benzotiazyl-sulfonamid (TBBS), poli(2,2,4-trimetylo-1,2-dihydrochinolina) (TMQ), tlenek cynku (ZnO), kwas stearynowy i *N*-(1,3-dimetylo-butyl)-*N*-fenylo-*p*-fenylenodiamina (6PPD) jakości handlowej zostały dostarczone przez Camso (Kanada). Włókna klonowe (PWI Industries, Kanada) otrzymano z pozostałości przerobu drzew klonowych i przesiewano tak, aby otrzymać jedynie cząstki o wielkości 250–355 μm . Włókna suszono w temperaturze 100°C przez 2 godziny, aby usunąć wszelką wilgoć z powierzchni przed ich użyciem.

2.2. Mieszanie

Mieszanki sporządzono w wewnętrznym mieszalniku okresowym (Haake Büchler Rheomix) w dwóch etapach. Najpierw NR poddawano mastykacji przez 3 minuty, a następnie wprowadzano sadzę i mieszano przez 3 minuty. Następnie dodawano ZnO i kwas stearynowy i mieszano przez 1 min. W następnym etapie kompozycję mieszano z TMQ i 6PPD oraz odpowiednią ilością włókien klonu i krzemionki przez 3 min. Określona po kilku wstępnych testach optymalna temperatura pierwszego etapu wyniosła 120°C przy 35 obr./min. Następnie, co najmniej 2 godziny po pierwszym etapie (relaksacja naprężeń) rozpoczynał się etap drugi. Na tym etapie do mieszanki kauczuku dodawano siarkę i TBBS i mieszano przez 4 min w 90°C przy 35 obr./min. Składy mieszanek są wymienione w tabeli 1 wraz z odpowiednim kodem: „SxMy”, gdzie „S” i „M” odnoszą się odpowiednio do krzemionki i klonu, natomiast „x” i „y” są ich odpowiednimi wartościami w phr. We wszystkich przypadkach próbki sieciowano metodą formowania tłocznego (Carver

the vulcanization kinetics, as well as the morphological, mechanical and physical properties of the composites. As a first step, the carbon black content was fixed, and no surface treatment was performed on the maple fibers.

2. Experimental section

2.1. Materials

Natural rubber (TSR20), sulfur, *N-tert*-butyl-2-benzothiazyl sulfonamide (TBBS), 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline polymer (TMQ), zinc oxide (ZnO), stearic acid, and *N*-(1,3-dimethylbutyl)-*N*-phenyl-*p*-phenylenediamine (6PPD) were all of commercial grades and provided by Camso (Canada). Maple fibers (PWI Industries, Canada) were obtained from the residues of maple trees transformation and sieved to keep only the particles between 250 and 355 μm . The fibers were dried at 100°C for 2 h to remove any surface moisture before their use.

2.2. Compounding

Rubber compounding was performed in an internal batch mixer (Haake Büchler Rheomix) in two steps. Firstly, the NR was masticated for 3 min, and then the carbon black was added and mixed for 3 min. Afterward, ZnO and stearic acid were added and mixed for 1 min. In the following step, the compound was mixed with TMQ and 6PPD and the desired amount of maple fibers and silica for 3 min. After some preliminary tests, the optimum temperature for the first step was 120°C at 35 RPM. Then, the second step started at least 2 h after the first step (stress relaxation). In the second step, sulfur and TBBS were added to the rubber compound and mixed for 4 min at 90°C and 35 RPM. The formulations in part per hundred of rubber (phr) are listed in Table 1 with their respective code: “SxMy” where “S” and “M” refer to silica and maple respectively, while “x” and “y” are their respective content in phr. In all cases, the samples were cured via compression molding (Carver Autoseries 3893) under 4.5 MPa pressure at 150°C. The mold thickness was 1.8 mm and the curing time was based on the optimum curing time multiplied by 1.2.

Tabela 1. Składy mieszanek w phr
Table 1. Compound formulations in part per hundred of rubber (phr)

Nr próbki/ Sample no.	Kod/ Code	Składniki/ Component									
		NR/ NR	Siarka/ Sulfur	TBBS/ TBBS	ZnO/ ZnO	Kwas stear./ Stearic acid	6PPD/ 6PPD	TMQ/ TMQ	Sadza/ Carbon black	Krzemionka/ Silica	Klon/ Maple
1	Referen- cyjna	100	3	2	4	2	1,5	1,5	30	0	0
2	S10M0	100	3	2	4	2	1,5	1,5	30	10	0
3	S5M5	100	3	2	4	2	1,5	1,5	30	5	5
4	S0M10	100	3	2	4	2	1,5	1,5	30	0	10
5	S20M0	100	3	2	4	2	1,5	1,5	30	20	0
6	S10M10	100	3	2	4	2	1,5	1,5	30	10	10
7	S0M20	100	3	2	4	2	1,5	1,5	30	0	20

Autoseries 3893) pod ciśnieniem 4,5 MPa w 150°C. Grubość formy wynosiła 1,8 mm, a czas sieciowania oparto na optymalnym czasie sieciowania pomnożonym przez 1,2.

2.3. Badanie charakterystyki

Charakterystykę sieciowania uzyskano za pomocą reometru dyskowego oscylacyjnego (ARES, Rheometric Scientific) wg normy ASTM D5289. Próbkę (dyski o średnicy 25 mm i grubości 3 mm) analizowano w różnej temperaturze (140, 145, 150 i 155°C) w atmosferze azotu w celu zbadania kinetyki wulkanizacji. W próbie rozciągania określono właściwości mechaniczne kompozytów (wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie przy zerwaniu, moduł Younga oraz moduł 10%, 50%, 100% i 200% wydłużenia). Charakterystyki wykonano na uniwersalnej maszynie testującej (Instron 5565) zgodnie z normą ASTM D412. Twardość (Shore A) wyznaczono za pomocą przyrządu PTC Instruments 306L na podstawie normy ASTM D2240. Gęstość zmierzono przy użyciu piknometru gazowego (Quantachrome UltraPyc 1200e). Na koniec morfologię próbki prześledzono za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) FEI Inspect F50 po przełamaniu w środowisku kriogenicznym w ciekłym azocie.

2.4. Analiza kinetyki wulkanizacji

Charakterystyki sieciowania, takie jak czas podwulkanizacji (t_{10}) i optymalny czas sieciowania (t_{90}), uzyskano, badając krzywe sieciowania. Oprócz czasu podwulkanizacji i optymalnego czasu sieciowania można wykorzystać wskaźnik szybkości sieciowania (CRI) definiowany jako [27]:

2.3. Characterization

The curing characteristics were assessed using an oscillatory disc rheometer (ARES, Rheometric Scientific) based on ASTM D5289. The samples (disks of 25 mm in diameter and 3 mm in thickness) were analyzed at different temperatures (140, 145, 150 and 155°C) under a nitrogen atmosphere to study the vulcanization kinetics. Tensile testing was used to determine the mechanical properties of the composites (tensile strength, elongation at break, Young's modulus, and modulus at 10%, 50%, 100% and 200% elongation). The characterizations were performed using a universal testing machine (Instron 5565) based on ASTM D412. Hardness (Shore A) was determined by a PTC Instruments 306L based on ASTM D2240. Density was obtained using a gas pycnometer (Quantachrome UltraPyc 1200e). Finally, the sample morphology was observed by an FEI Inspect F50 scanning electron microscope (SEM) after cryogenic fracture in liquid nitrogen.

2.4. Curing kinetics analysis

Curing characteristics such as scorch time (t_{10}) and optimum cure time (t_{90}) were obtained by investigating the curing curves. In addition to scorch time and optimum cure time, the cure rate index (CRI) can be used and defined as [27]:

$$CRI = \frac{100}{t_{90} - t_{10}} \quad (1)$$

To study the vulcanization kinetics from the curing data obtained from the rheometer curves, the degree of curing (α) can be calculated as [27]:

$$\text{CRI} = \frac{100}{t_{90} - t_{10}} \quad (1)$$

Aby zbadać kinetykę wulkanizacji na podstawie danych sieciowania uzyskanych z krzywych reometru, stopień utwardzenia (α) można wyliczyć jako [27]:

$$\alpha(t) = \frac{M_t - M_L}{M_H - M_L} \quad (2)$$

gdzie M_t , M_L i M_H to odpowiednio moment obrotowy w czasie t , minimalny moment obrotowy i maksymalny moment obrotowy. Ponieważ współczynnik konwersji jest bliski zera, stałą szybkości reakcji uzyskano w reakcji autokatalitycznej zgodnie z równaniem Šestáka–Bergrena [28]. Szybkość reakcji ($d\alpha/dt$) zależy od temperatury i można ją zapisać jako:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T) \alpha^m (1-\alpha)^n \quad (3)$$

gdzie t to czas reakcji, a $K(T)$ – stała szybkości reakcji, natomiast m i n to częściowe rzędy reakcji. Zależność między szybkością reakcji a jej temperaturą obliczono za pomocą równania Arrheniusa jako:

$$K(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4)$$

które można zlinearyzować jako:

$$\ln K(T) = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (5)$$

gdzie A jest czynnikiem przedeksponencjalnym, E to energia aktywacji, R – uniwersalna stała gazowa, a T – temperatura bezwzględna.

W celu oszacowania odporności na starzenie mieszanek kauczukowych w wysokiej temperaturze obliczono wartość procentową rewersji mieszanek kauczukowych po 300 s od czasu maksymalnego momentu obrotowego, jako [27]:

$$R_{300}(\%) = \frac{M_H - M_{300s}}{M_H} \cdot 100(\%) \quad (6)$$

gdzie M_{300s} to moment obrotowy w 300 s po maksymalnym momencie obrotowym.

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Charakterystyka kinetyki wulkanizacji

Właściwości sieciowania, w tym czas podwulkanizacji (t_{10}), optymalny czas sieciowania (t_{90}) i CRI, są wymienione w tabeli 2. Wyniki wykazały, że dodatek włókien klonowych zmniejszył zarówno czas

$$\alpha(t) = \frac{M_t - M_L}{M_H - M_L} \quad (2)$$

where M_t , M_L and M_H are the torque at time t , the minimum torque and the maximum torque, respectively. Since the rate of conversion is close to zero, the reaction rate constant was obtained by an autocatalytic reaction according to the Šesták–Berggren equation [28]. The reaction rate ($d\alpha/dt$) depends on temperature and can be written as:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T) \alpha^m (1-\alpha)^n \quad (3)$$

where t is the reaction time and $K(T)$ is the reaction rate constant, while m and n are the partial orders of the reaction. The relationship between the reaction rate and its temperature is obtained by the Arrhenius equation as:

$$K(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4)$$

which can be linearized as:

$$\ln K(T) = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (5)$$

where A is a pre-exponential factor, E is the activation energy, R is the universal gas constant and T is the absolute temperature.

To estimate the ageing resistance of the rubber compounds at high temperatures, the percentage of reversion of the rubber compound after 300 s from the time at maximum torque was calculated as [27]:

$$R_{300}(\%) = \frac{M_H - M_{300s}}{M_H} \cdot 100(\%) \quad (6)$$

where M_{300s} is the torque at 300 s after the maximum torque.

3. Results and discussion

3.1. Vulcanization kinetics characterization

The curing characteristics, including the scorch time (t_{10}), optimum cure time (t_{90}) and CRI, are listed in Table 2. The results showed that the addition of maple fibers decreased both the scorch and optimum curing time, however the addition of silica led to the inverse behavior. CRI results also indicated that the cure rate of rubber compounds filled with maple fibers was higher than those filled with silica.

It should be mentioned that raw cure characteristics data were not enough to completely investigate the effect of filler type and ratio, as well as the interactions

Tabela 2. Właściwości wulkanizacji mieszanek kauczukowych w różnej temperaturze
Table 2. Curing properties of the rubber compounds at different temperature

Temperatura wulkanizacji (°C)/ Curing temperature (°C)	Właściwość/ Property	Próbki/ Sample						
		Ref.	S10M0	S5M5	S0M10	S20M0	S10M10	S0M20
140	t_{10} (s)	590	660	640	550	770	560	580
	t_{90} (s)	1070	1150	1060	1000	1305	950	980
	CRI (%/s)	0,21	0,20	0,24	0,22	0,19	0,26	0,25
145	t_{10} (s)	421	460	400	380	550	470	410
	t_{90} (s)	760	800	720	710	905	780	700
	CRI (%/s)	0,29	0,29	0,31	0,30	0,28	0,32	0,34
150	t_{10} (s)	320	390	360	300	400	330	320
	t_{90} (s)	550	620	570	530	665	550	550
	CRI (%/s)	0,43	0,43	0,48	0,43	0,38	0,45	0,43
155	t_{10} (s)	215	250	260	210	290	250	230
	t_{90} (s)	380	420	430	370	500	410	380
	CRI (%/s)	0,61	0,59	0,59	0,63	0,48	0,63	0,67

Tabela 3. Parametry kinetyczne mieszanek kauczukowych w różnej temperaturze sieciowania
Table 3. Kinetic parameters of the rubber compounds at different curing temperature

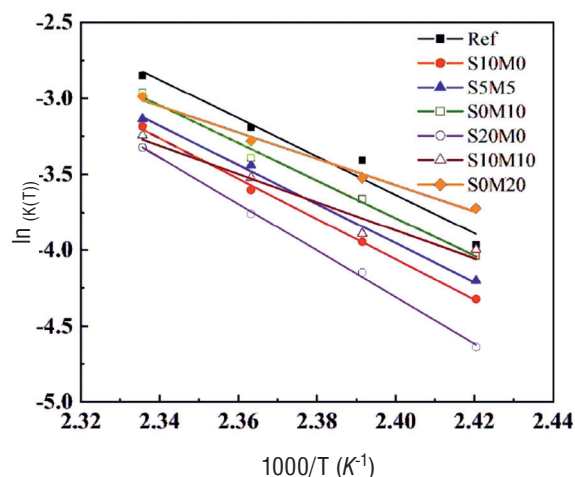
Temperatura wulkanizacji (°C)/ Curing temperature (°C)	Parametry kinetyczne/ Kinetic parameters	Próbka/Sample						
		Ref.	S10M0	S5M5	S0M10	S20M0	S10M10	S0M20
140	K (s ⁻¹)	0,019	0,013	0,015	0,017	0,009	0,018	0,024
	m	1,09	0,99	0,97	1,01	0,90	1,07	1,22
	n	1,67	1,43	1,27	2,56	1,26	1,41	1,63
	R^2	0,99	0,99	0,99	0,99	0,98	0,98	0,99
145	K (s ⁻¹)	0,033	0,019	0,020	0,025	0,015	0,020	0,029
	m	1,19	1,04	1,03	1,01	0,98	1,09	1,16
	n	1,72	1,37	1,40	1,36	1,30	1,30	1,55
	R^2	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
150	K (s ⁻¹)	0,041	0,027	0,032	0,033	0,023	0,029	0,037
	m	1,12	1,11	1,18	1,04	1,05	1,14	1,20
	n	1,50	1,27	1,32	1,28	1,32	1,28	1,52
	R^2	0,99	0,99	0,98	0,99	0,99	0,99	0,98
155	K (s ⁻¹)	0,057	0,041	0,043	0,051	0,036	0,039	0,050
	m	1,23	1,16	1,13	1,19	0,99	1,16	1,20
	n	1,56	1,35	1,41	1,44	1,17	1,24	1,40
	R^2	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99

podwulkanizacji, jak i optymalny czas sieciowania, jednak dodatek krzemionki doprowadził do odwrotnego zachowania. Wyniki CRI wskazują również, że szybkość sieciowania mieszanek kauczukowych napełnionych włóknami klonowymi była wyższa niż napełnionych krzemionką.

Należy wspomnieć, że surowe dane o charakterystyce sieciowania nie wystarczyły do pełnego zbadania wpływu typu i udziału napełniacza oraz interakcji między różnymi napełniaczami w układzie hybrydowym. Z drugiej strony, czas i temperatura sieciowania wpływają na wszystkie właściwości kauczuków wulkanizowanych. Dlatego też parametry kinetyki wulkanizacji obliczono w różnych temperaturach za pomocą dopasowania krzywej (oprogramowanie Origin Pro 2018), a odpowiednie wartości podano w tabeli 3.

Wszystkie współczynniki korelacji (R^2) są powyżej 0,97, co świadczy o dobrym dopasowaniu. Ponieważ wulkanizacja NR jest zawsze reakcją egzotermiczną, wzrost temperatury zwiększa szybkość sieciowania. Parametry kinetyczne wykazały również, że stała szybkości reakcji wzrastała wraz z temperaturą. Porównując stałą szybkości reakcji różnych mieszanek kauczukowych, można zauważyć, że mieszanki o większej zawartości włókien klonowych/krzemionki charakteryzowały się większą szybkością reakcji. Jednak stała szybkości reakcji jest funkcją temperatury, dlatego nie można na jej podstawie precyzyjnie porównać różnych mieszanek kauczukowych. Tak więc zależność pomiędzy szybkością reakcji a jej temperaturą uzyskuje się za pomocą równania Arrheniusa. W tym przypadku energię aktywacji (E) i współczynnik przedeksponencjalny (A) można ocenić na podstawie nachylenia i punktu przecięcia wykresu $\ln K(T)$ w funkcji $1/T$, jak pokazano na rysunku 1, a odpowiednie wyniki podsumowano w tabeli 4.

Jak widać z tabeli 4, wysokie wartości R^2 (powyżej 0,95) potwierdziły udane dopasowanie dla wszystkich mieszanek. Wyniki te wskazują, że zwiększenie zawartości włókien klonowych w mieszankach kauczukowych zmniejszyło energię aktywacji. Odnotowano, że mieszanie się włókien naturalnych z NR generuje więcej ciepła z powodu tarcia i tym samym zwiększa szybkość reakcji sieciowania [29]. Z drugiej strony, dodatek krzemionki zmniejsza szybkość sieciowania mieszanek kauczukowych. Zachowanie to jest związane z adsorpcją i dezaktywacją akceleratora (TBBS) przez grupy silanolowe (Si-O-H) na powierzchni krzemionki [30]. Dlatego też uzyskiwany jest dłuższy czas podwulkanizacji i tym samym czas sieciowania kompozycji kauczukowych. Na przykład, energia aktywacji SOM10 jest o 6% niższa od energii aktywacji S10M0, podczas gdy wartość ta dla SOM20 jest o 43% niższa od wartości dla S20M0; tj. różnica w energii aktywacji oraz szybkości reakcji jest bardziej znacząca przy wyższej zawartości napełniacza. Ponadto, gdy zastosowano krzemionkę i włókna klonowe w podobnej ilości, energia aktywacji była bliższa energii aktywacji mieszanek



Rysunek 1. Krzywe Arrheniusa mieszanek kauczukowych. Linie otrzymano z regresji liniowej opartej na równaniu (5) z parametrami podanymi w tabeli 4

Figure 1. Arrhenius plots of the rubber compounds. The lines are linear regressions based on Eq. (5) with the parameters of Table 4

between the different fillers in a hybrid system. On the other hand, curing time and temperature affects all the properties of vulcanized rubbers. Therefore, the vulcanization kinetics parameters were calculated at different temperatures via curve fitting (Origin Pro 2018 software) and the corresponding values are listed in Table 3.

All the correlation coefficients (R^2) are above 0.97 which indicates that the fittings were successful. Since the vulcanization of NR is always an exothermic reaction, increasing the temperature increases the rate of curing. The kinetic parameters also showed that the reaction rate constant increased with temperatures. By comparing the reaction rate constant of the different rubber compounds, it can be seen that compounds with higher maple fibers/silica content had higher reaction rates. However, since the reaction rate constant is a function of temperature, it cannot compare the different rubber compounds with precision. So, the

Tabela 4. Współczynnik preeksponecjalny (A) i energia aktywacji (E) mieszanek kauczukowych

Table 4. Pre-exponential factor (A) and activation energy (E) of rubber compounds

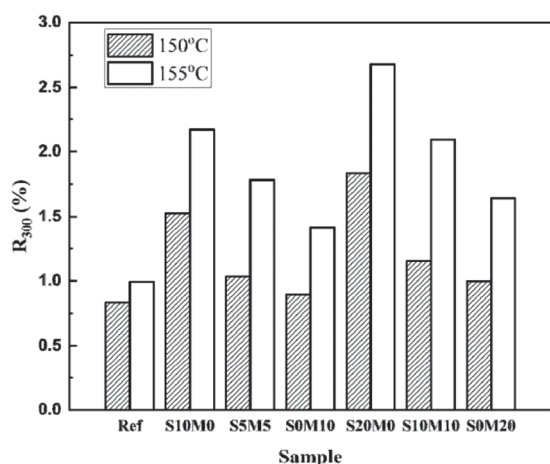
Próbka/ Sample	$\ln(A)$	E (kJ/mol)	R^2
Ref.	26,6	105	0,97
S10M0	27,7	110	0,99
S5M5	26,9	106	0,99
S0M10	25,8	103	0,99
S20M0	32,4	127	0,99
S10M10	18,3	77	0,95
S0M20	17,1	72	0,99

zawierających tylko włókna klonowe. Również energia aktywacji S10M10 była niższa niż S0M10, co oznacza, że krzemionka nie ma negatywnego wpływu na szybkość reakcji przy stosowaniu wspólnie z włóknami klonowymi. W związku z tym zastosowanie włókien klonowych z krzemionką może być bardzo przydatne w celu skrócenia czasu sieciowania mieszanek kauczukowych.

Rewersja wulkanizacji wiąże się z rozpadem połączeń sieciowych i w konsekwencji osłabieniem właściwości fizycznych wulkanizatu NR przy długim czasie sieciowania. Podczas analizy reometrycznej wszystkie próbki wykazywały rewersję w temperaturze 145–155°C. Na rysunku 2 przedstawiono R_{300} dla różnych próbek odpowiednio w temperaturze 150°C i 155°C. Wyraźnie widać, że procent rewersji wzrósł w wyższej temperaturze. Ponadto, różnica R_{300} pomiędzy próbkami jest bardziej znacząca w temperaturze 155°C. Wyniki wskazują również, że próbka referencyjna miała najniższy poziom R_{300} , a zatem dodanie napełniaczy zmniejszyło odporność rewersyjną tych związków. Na rysunku 2 pokazano również, że kompozycje napełnione krzemionką mają wyższy R_{300} w porównaniu z próbkami opartymi na włóknach klonowych. Na przykład, R_{300} dla S20M0 był o 39% wyższy niż dla S0M20; tj. wyższy stosunek włókien klonowych do krzemionki skutkuje lepszą odpornością na rewersję.

3.2. Charakterystyka morfologiczna

Typowe obrazy SEM przedstawiające morfologię próbki pokazano na rysunku 3. Na rysunkach 3e i 3i widać kilka otworów wokół mikrowymiarowych włókien klonowych. Ta pusta przestrzeń wokół włókien klonu potwierdza ich niekompatybilność z matrycą NR. Zwiększenie zawartości włókien klonu powoduje, że powierzchnia gumy jest bardziej niejednorodna. Mikrografie przy powiększeniu 125× pokazują, że po dodaniu 10 phr krzemionki do mieszanki kauczukowej uzyskano doskonałą dyspersję. Jednak rysunek



relationship between the reaction rate and its temperature is obtained by the Arrhenius equation. In this case, the activation energy (E) and the pre-exponential factor (A) can be evaluated from the slope and intercept of the plot of $\ln K(T)$ as a function of $1/T$ as shown in Figure 1, and the corresponding results are summarized in Table 4.

As reported in Table 4, high R^2 values (above 0.95) confirmed the successful fitting for all the compounds. These results show that increasing the maple fibers content in the rubber compounds decreased the activation energy. It was reported that the mixing of natural fibers into NR generates more heat because of friction and therefore increases the rate of crosslinking reaction [29]. On the other hand, the inclusion of silica decreases the curing rate of rubber compounds. This behavior is related to the adsorption and deactivation of the accelerator (TBBS) by silanol groups (Si-O-H) on the silica surface [30]. Therefore, higher scorch time and thus curing time of rubber compounds are obtained. For example, the activation energy of S0M10 is 6% lower than that of S10M0, while this value for S0M20 is 43% lower than that of S20M0; i.e. the difference in activation energy and reaction rate are more significant at higher filler content. Furthermore, when similar amounts of silica and maple fibers were used, the activation energy was closer to that of the compounds containing only maple fibers. Also, the activation energy of S10M10 was lower than that of S0M10, which means that silica does not have a negative effect on the reaction rate when used with maple fibers. Accordingly, using maple fibers with silica can be very useful to decrease the curing time of rubber compounds.

Reversion in vulcanization is associated with the breakup of crosslinks and consequent weakening of the physical properties of NR vulcanizate due to long curing time. During the rheometer analysis, all the samples exhibited reversion at 145–155°C. Figure 2 presents the R_{300} for different samples at 150°C and 155°C, respectively. It is clear that the percentage of reversion increased at higher temperature. Moreover, the R_{300} difference between the samples is more significant at 155°C. The results also show that the reference had the lowest R_{300} , thus adding fillers decreased the reversion resistance of these compounds. Figure 2 also shows that compounds filled with silica have higher R_{300} compared with samples based on maple fibers. For instance, R_{300} of S20M0 was 39% higher

Rysunek 2. Procentowy udział rewersji mieszanek kauczukowych po 300 s od czasu M_H przy temperaturze 150°C i 155°C
Figure 2. Percentage of reversion of the rubber compounds after 300 s from the time at M_H at 150°C and 155°C

3h pokazuje, że dodanie 20 phr krzemionki prowadzi do aglomeracji w wyniku wiązania wodorowego pomiędzy grupami silanolowymi.

3.3. Charakterystyka własności mechanicznych

Wyniki dotyczące wytrzymałości na rozciąganie przedstawiono na rysunku 4. Niewielki wzrost dla S10M0 w porównaniu z wartością odniesienia wynika z efektu wzmacniającego cząsteczek krzemionki. Wytrzymałość na rozciąganie S20M0 nie różni się jednak od S10M0 ze względu na równowagę pomiędzy efektem wzmacniania cząstek krzemionki (wzrost) a ich aglomeracją (spadek) widoczną na rysunku 3. Wyniki wskazują również, że dodatek klonu znacznie zmniejsza wytrzymałość mieszanek na rozciąganie. Na przykład wytrzymałość na rozciąganie kompozycji S0M10 i S0M20 jest odpowiednio o 56% i 75% niższa od wytrzymałości próbki referencyjnej. Wynika to ze słabej kompatybilności pomiędzy włóknami klonowymi i NR, a także z dużego rozmiaru włókien klonowych. Niemniej jednak wytrzymałość na rozciąganie S10M10 jest wyższa niż S5M5 i S0M10; tj. dodanie napełniacza wzmacniającego (krzemionki) do kompozycji z włóknami klonowymi może być przydatne w celu zwiększenia wytrzymałości na rozciąganie.

Na rysunku 5 przedstawiono wydłużenie przy zerwaniu dla różnych stosunków napełniacza. Wyniki pokazują, że zarówno dla S10M0, jak i S20M0 wydłużenie przy zerwaniu nieznacznie się zmniejszyło. Dodanie cząstek stałych do mieszanki kauczukowej zmniejsza wydłużenie przy zerwaniu, ale to zmniejszenie jest bardziej znaczące w przypadku mieszanek napełnionych włóknami klonowymi. Wydłużenie przy zerwaniu S20M0 i S0M20 jest o 4% i 74% niższe niż w przypadku materiału referencyjnego. Podobnie jak w przypadku wyników dotyczących wytrzymałości na rozciąganie, niższe wydłużenie przy zerwaniu S0M20 jest związane z dużymi rozmiarami włókien klonowych i ich niekompatybilnością z NR.

Moduł dla wydłużenia 10%, 50%, 100% i 200% dla wszystkich mieszanek wyliczono i podsumowano na rysunkach 6 i 7. Ze względu na elastyczne zachowanie się NR, moduł ten stale wzrasta przy większym wydłużeniu. Dodatek krzemionki i włókien klonowych do NR zwiększył moduł, ale włókna klonowe są bardziej efektywne. Na przykład moduł przy 50% wydłużeniu dla S20M0 jest o 41% wyższy od modułu próbki referencyjnej, podczas gdy dla S0M20 jest on o 107% wyższy. Podobne wyniki uzyskuje się dla twardości, jak pokazano na rysunku 8; tzn. włókna klonowe mają ważniejszy wpływ na twardość niż krzemionka. Dla przykładu, twardość S20M0 i S0M20 są odpowiednio o 11% i 20% wyższe od twardości próbki referencyjnej.

than that of S0M20; i.e. higher maple fibers/silica ratio results in better reversion resistance.

3.2. Morphological characterization

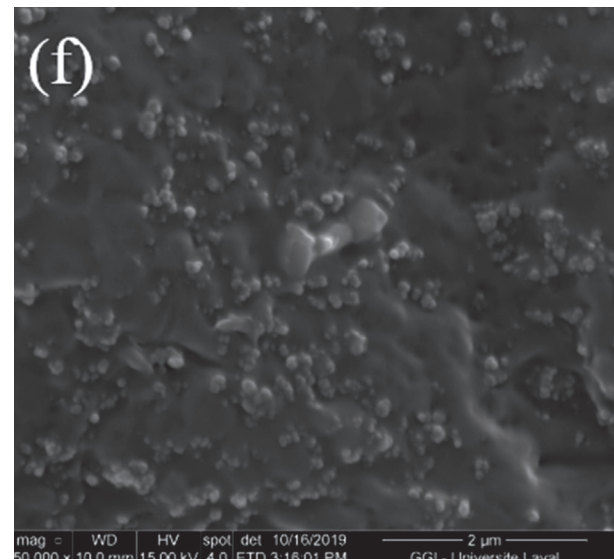
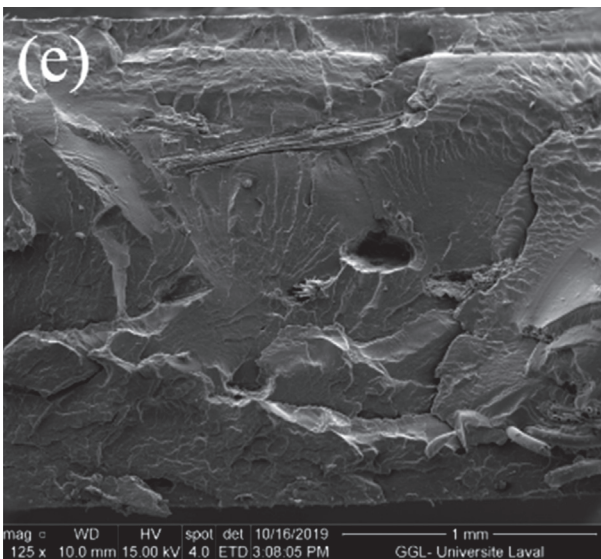
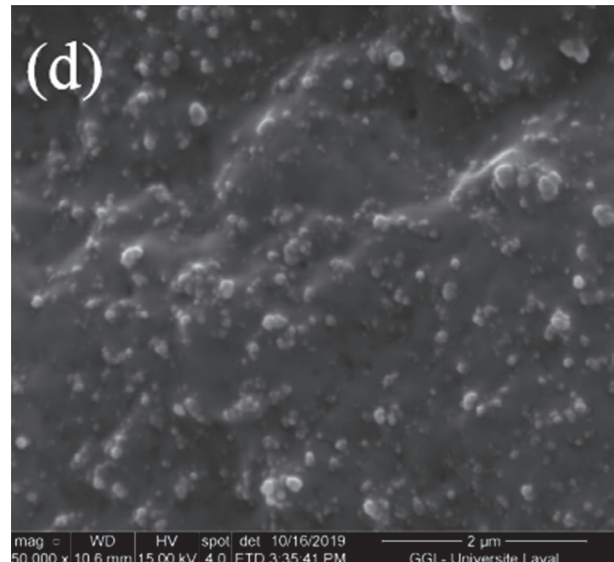
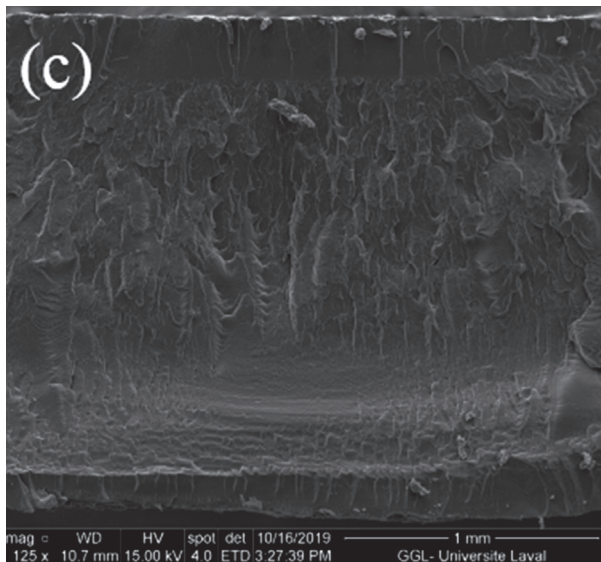
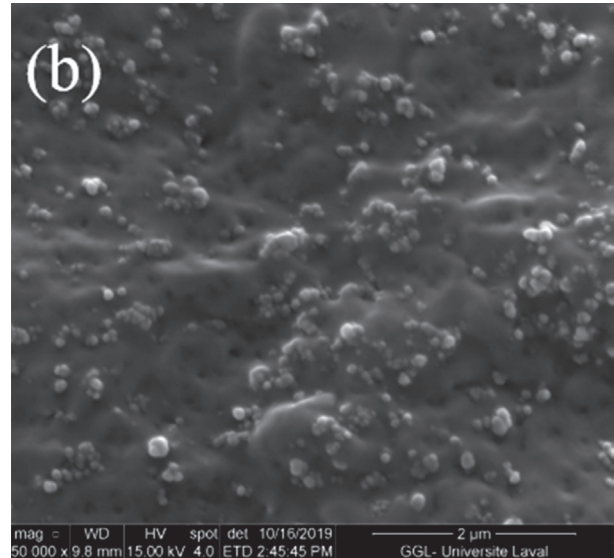
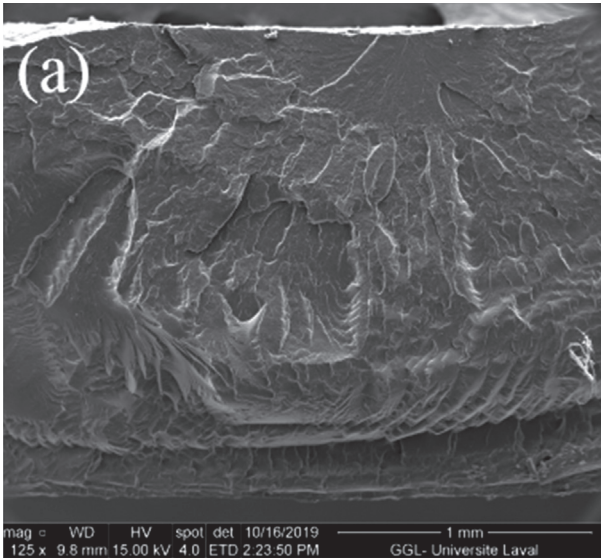
Typical SEM images are presented in Figure 3 to report on the sample's morphology. Figures 3e and 3i show some holes around micro-sized maple fibers. This empty space around maple fibers confirms the incompatibility between maple fibers and the NR matrix. Increasing the maple fibers content results in a more non-uniform surface of rubber compounds. Micrographs at 125× show that, when 10 phr silica were added to a rubber compound, excellent dispersion was obtained. However, Figure 3h shows that the inclusion of 20 phr of silica leads to agglomeration due to hydrogen bonding between the silanol groups.

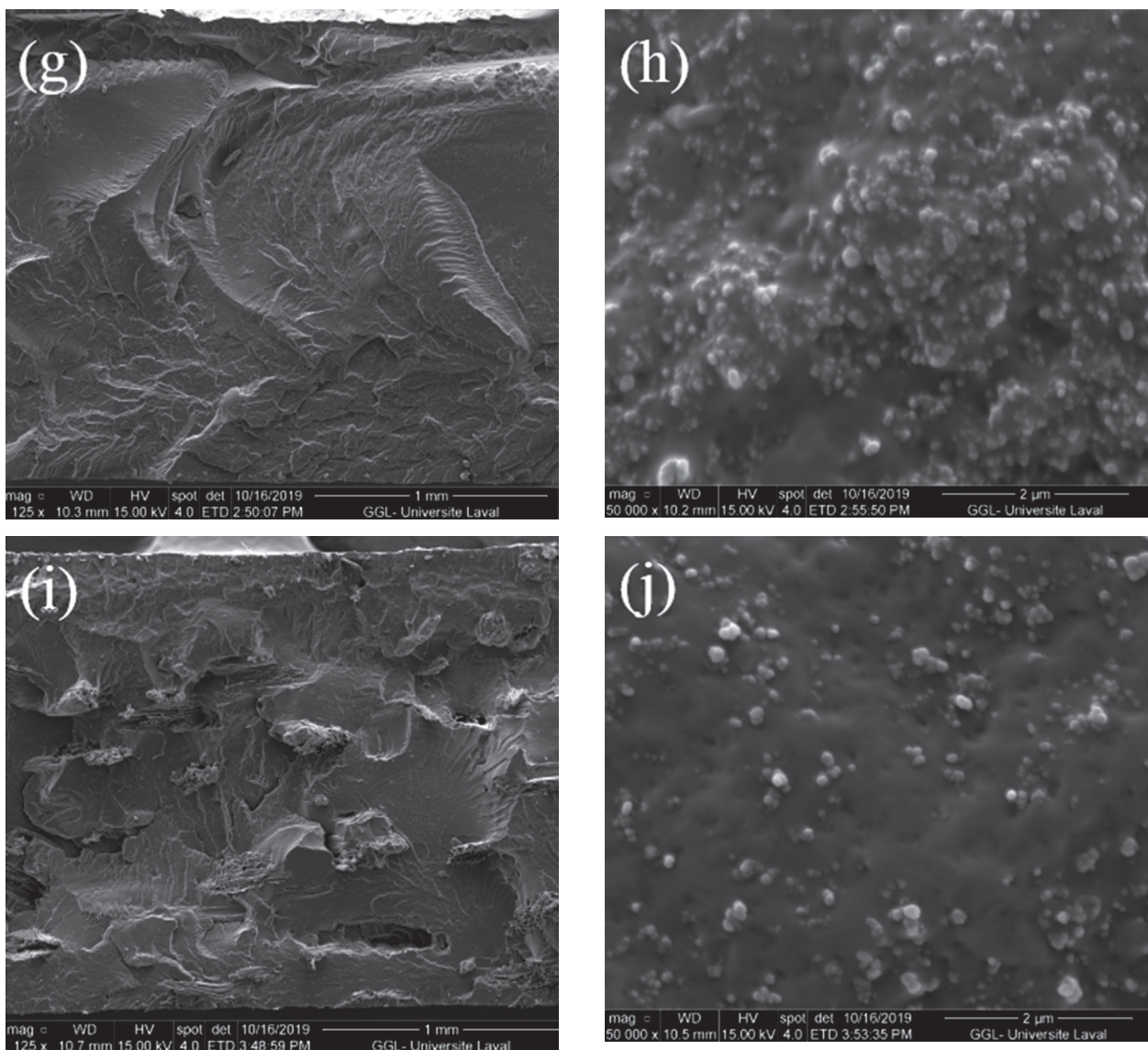
3.3. Mechanical properties characterization

Tensile strength results are reported in Figure 4. There is a small increase for S10M0 compared with the reference because of the reinforcing effect of silica particles. However, the tensile strength of S20M0 is not different from S10M0 because of a balance between the reinforcing effect of silica particles (increase) and their agglomeration (decrease) seen in Figure 3. The results also show that the addition of maple substantially decreases the tensile strength of the composites. For instance, the tensile strength of S0M10 and S0M20 are respectively 56% and 75% lower than that of the reference. This is due to the poor compatibility between maple fibers and NR and the large size of maple fibers. Nevertheless, the tensile strength of S10M10 is higher than those of S5M5 and S0M10; i.e. adding a reinforcing filler (silica) to a composite with maple fibers can be useful to improve the tensile strength.

Figure 5 shows the elongation at break for various filler ratios. The results show that for both S10M0 and S20M0, the elongation at break decreased slightly. In general, adding solid particles to rubber compound decreases the elongation at break, but this reduction is more significant for compounds filled with maple fibers. The elongation at break of S20M0 and S0M20 are 4% and 74% lower than that of the reference. Like the tensile strength results, the lower elongation at break of S0M20 is related to the large size of maple fibers and their incompatibility with NR.

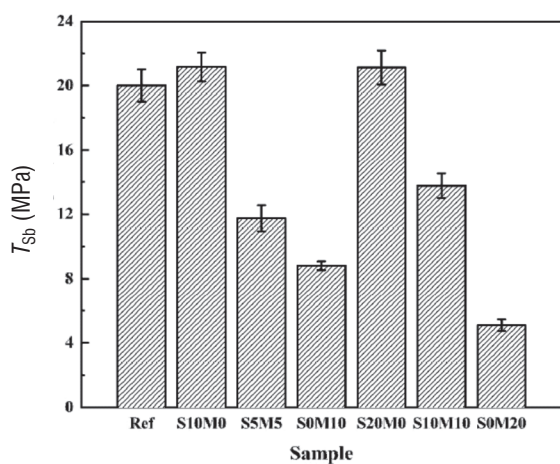
The modulus at 10%, 50%, 100% and 200% elongation for all the compounds were calculated and summarized in Figures 6 and 7. Because of the elastic behavior of NR, the modulus constantly increased



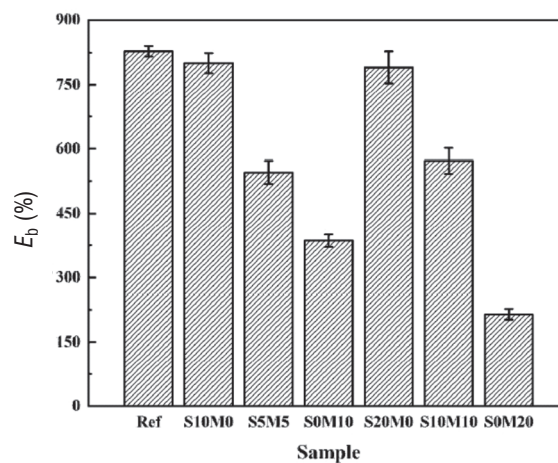


Rysunek 3. Mikrofotografie SEM przy różnych powiększeniach dla następujących mieszanek kauczukowych: a–b) referencyjna, c–d) S10M0, e–f) S0M10, g–h) S20M0 oraz i–j) S0M20.

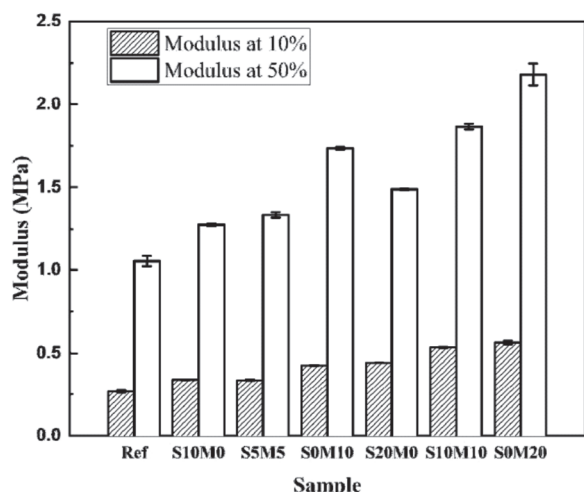
Figure 3. SEM micrographs at different magnifications for the rubber compounds: a–b) Ref., c–d) S10M0, e–f) S0M10, g–h) S20M0 and i–j) S0M20



Rysunek 4. Wytrzymałość na rozciąganie mieszanek kauczukowych
Figure 4. Tensile strength of the rubber compounds

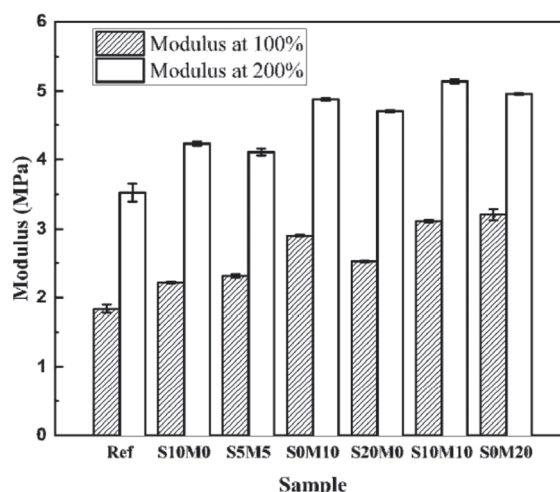


Rysunek 5. Wydłużenie przy zerwaniu mieszanek kauczukowych
Figure 5. Elongation at break of the rubber compounds



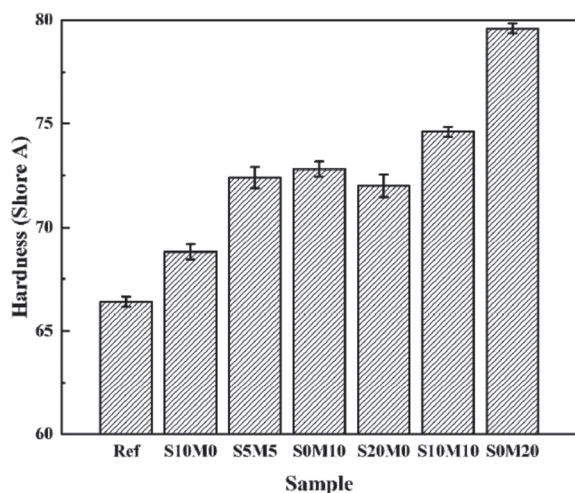
Rysunek 6. Moduł sprężystości przy 10% i 50% wydłużeniu mieszanek kauczukowych

Figure 6. Modulus at 10% and 50% elongation of the rubber compounds



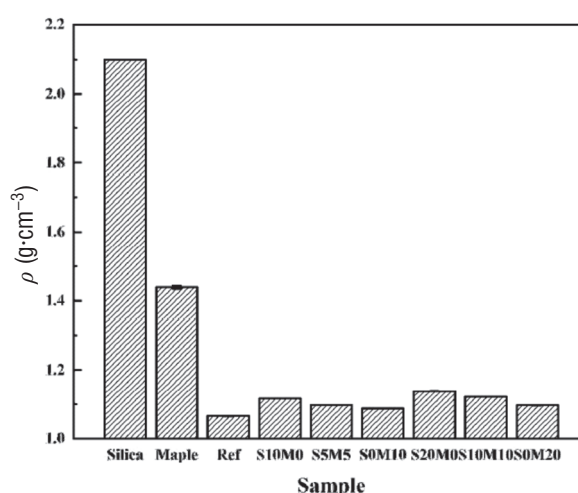
Rysunek 7. Moduł sprężystości przy 100% i 200% wydłużeniu mieszanek kauczukowych

Figure 7. Modulus at 100% and 200% elongation of the rubber compounds



Rysunek 8. Twardość mieszanek kauczukowych

Figure 8. Hardness of the rubber compounds



Rysunek 9. Gęstość krzemionki, włókien klonowych i odpowiadających im mieszanek kauczukowych

Figure 9. Density of silica, maple fibers and their corresponding rubber compounds

Inną ważną właściwością mieszanki kauczukowej jest gęstość. Gęstość krzemionki i włókien klonowych wynosi odpowiednio 2,1 i 1,4 g/cm³. W związku z tym oczekuje się, że gęstość kompozycji napełnionych włóknami klonowymi jest mniejsza niż napełnionych krzemionką. Jak pokazano na rysunku 9, gęstość S0M20 jest o 4% niższa niż S20M0.

at higher elongation. The addition of both silica and maple fibers to NR increased the modulus, but maple fibers are more effective. For instance, the modulus at 50% elongation for S20M0 is 41% higher than that of the reference, while it is 107% higher for S0M20. Similar results are obtained for hardness, as shown in Figure 8; i.e. maple fibers have a more important effect on hardness than silica. For example, the hardness of S20M0 and S0M20 are respectively 11% and 20% higher than that of the reference.

Another important property of a rubber compound is density. The density of silica and maple fibers is 2.1 and 1.4 g/cm³, respectively. Therefore, it is expected that the density of compounds filled with maple fibers

4. Wnioski

W przedstawionej pracy włókna klonowe zostały użyte w połączeniu z sadzą i krzemionką jako nowy hybrydowy system napełniaczy w kompozytach kauczuku naturalnego (NR) w celu zmniejszenia ich kosztów, gęstości i czasu przetwarzania. Przygotowano kilka mieszanek w celu określenia wpływu typów i zawartości napełniaczy na przetwarzanie i właściwości. Po pierwsze, badania kinetyki wulkanizacji wykazały, że włókna klonowe zwiększają szybkość sieciowania mieszanek kauczukowych, a krzemionka zmniejsza ją ze względu na większe wytwarzanie ciepła w wyniku tarcia połączonego z adsorpcją i dezaktywacją akceleratora (TBBS) przez grupy silanolowe. Po drugie, krzywe sieciowania wykazały, że mieszanki NR napełnione włóknami klonowymi mają lepszą odporność na starzenie (rewersję) w wysokiej temperaturze sieciowania niż mieszanki NR napełnione krzemionką. Po trzecie, wyniki badań właściwości mechanicznych wykazały, że wyższy stosunek włókien klonowych do krzemionki powodował mniejszą wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie przy zerwaniu i gęstość, ale większą twardość i moduł sprężystości przy rozciąganiu. Następnie analiza morfologiczna (SEM) potwierdziła niekompatybilność włókien klonowych z NR, co jest główną przyczyną niskiej wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia przy zerwaniu mieszanek o zwiększonej zawartości włókien klonowych. Wreszcie, analiza SEM wykazała, że dodanie do 10 phr krzemionki doprowadziło do doskonałej dyspersji w matrycy NR, ale wprowadzenie 20 phr krzemionki spowodowało aglomerację z powodu wiązania wodowego między grupami silanolowymi.

5. Podziękowania

Autorzy wyrażają podziękowania dla Camso (Kanada) i Kanadyjskiej Rady Badawczej Nauk Przyrodniczych i Inżynieryjnych (NSERC) za wsparcie finansowe, a także dla ośrodka badań nad zaawansowanymi materiałami (CERMA) oraz pana Yanna Giroux za wsparcie techniczne.

is lower than that with silica. As reported in Figure 9, the density of S0M20 is 4% lower than that of S20M0.

4. Conclusion

In this study, maple fibers were used in combination with carbon black and silica as a new hybrid filler system in natural rubber (NR) composites to reduce their costs, density and processing time. Several compounds were prepared to find the effect of filler types and contents on processing and properties. Firstly, the vulcanization kinetics study showed that maple fibers increased the curing rate of rubber compounds while silica decreased it due to the higher heat generation because of friction combined with an adsorption and deactivation of the accelerator (TBBS) by silanol groups. Secondly, the curing curves showed that NR compounds filled with maple fibers had better ageing (reversion) resistance at high curing temperatures compared with NR compounds filled with silica. Thirdly, the mechanical properties results showed that higher maple fibers/silica ratio produced lower tensile strength, elongation at break and density, but had higher hardness and tensile modulus. Then, the morphological analysis (SEM) confirmed the incompatibility between maple fibers and NR, which is the main reason for the low tensile strength and elongation at break of these compounds with increasing maple fibers content. Finally, SEM analysis showed that the addition of up to 10 phr silica led to an excellent dispersion in the NR matrix, but the inclusion of 20 phr of silica resulted in agglomeration due to hydrogen bonding between the silanol groups.

5. Acknowledgments

The authors acknowledge Camso (Canada) and the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) for financial support, as well as the research center on advanced materials (CERMA) and Mr. Yann Giroux for technical support.

6. Literatura / References

1. Zhou Y., Fan M., Chen L., Zhuang J., *Compos. Part B Eng.*, 2015, **76**, 180.
2. Bhatia S.K., Smith J.L., *Synth. Lect. Eng. Technol. Soc.*, 2008, **3**, 1.
3. Ismail H., Edyham M., Wirjosentono B., *Polym. Test.*, 2002, **21**, 139.
4. Joseph S., Joseph K., Thomas S., *Int. J. Polym. Mater.*, 2006, **55**, 92.
5. Ismail H., Othman N., Komethi M., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2012, **123**, 2805.
6. Biagiotti J., Iannoni A., Lopez-Manchado M.A., Kenny J.M., *Polym. Eng. Sci.*, 2004, **44**, 909.
7. Mushfequr Rahman M., Sharmin N., Khan R.A., Dey K., Haque M.E., *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, 2012, **25**, 249.
8. Ismail H., Jaffri R.M., Rozman H.D., *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, 2001, **49**, 311.
9. Sameni J.K., Ahmad S.H., Zakaria S., *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 2003, **42**, 139.
10. Wongsorat W., Suppakarn N., Jarukumjorn K., *J. Compos. Mater.*, 2014, **48**, 2401.
11. Joseph S., Thomas S., Joseph K., Cvelbar U., Panja P., Ceh M., *J. Adhes. Sci. Technol.*, 2012, **26**, 271.
12. Sareena C., Ramesan M.T., Purushothaman E., *Polym. Compos.*, 2012, **33**, 1678.
13. Hong H., He H., Jia D., Zhang H., *J. Macromol. Sci. Part B Phys.*, 2011, **50**, 1625.
14. Siriwong C., Boopasiri S., Jantarapibun V., Kongsook B., Pattanawanidchai S., Sae-Oui P., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2018, **135**, 46060.
15. Nwabanne J.T., Igbokwe P.K., Ezeonyebuchi E.J.A., *World J. Eng.*, 2014, **11**, 565.
16. Pittayavinai P., Thanawan S., Amornsakchai T., *Polym. Test.*, 2016, **54**, 84.
17. Karaağaç B., *Polym. Compos.*, 2014, **35**, 245.
18. Attharangsana S., Ismail H., Bakar M.A., Ismail J., *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 2012, **51**, 655.
19. Ismail H., Khalil H.A., *Polym. Test.*, 2000, **20**, 33.
20. Muniandy K., Ismail H., Othman N., *BioResources*, 2012, **7**, 4640.
21. Sareena C., Ramesan M., Purushothaman E., *J. Reinf. Plast. Compos.*, 2012, **31**, 533.
22. Osabohien E., Egboh S.H.O., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, **107**, 210.
23. John M.J., Varughese K.T., Thomas S., *J. Nat. Fibers*, 2008, **5**, 47.
24. Rybiński P., Syrek B., Masłowski M., Miedzianowska J., Strzelec K., Żukowski W., Bradło D., *J. Polym. Environ.*, 2018, **26**, 2489.
25. Patil Y., Sharma S., *Sci. Eng. Compos. Mater.*, 2018, **25**, 517.
26. Stelescu M.D., Manaila E., Craciun G., Chirila C., *Materials*, 2017, **10**, 787.
27. Khang T.H., Ariff Z.M., *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2012, **109**, 1545.
28. Sui G., Zhong W., Yang X., Yu Y., *Mater. Sci. Eng. A*, 2008, **485**, 524.
29. Geethamma V.G., Joseph R., Thomas S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1995, **55**, 583.
30. Rattanasom N., Saowapark T.A., Deeprasertkul C., *Polym. Test.*, 2007, **26**, 369.