

Paulina Kasprzyk<sup>1</sup>, Janusz Datta<sup>2\*</sup>, Urszula Ostaszewska<sup>2</sup>, Renata Kucner<sup>1</sup>

## Modyfikacja kompozytów elastomerowych NR za pomocą ligniny i glicerolizatu

Przedmiotem opisanych w niniejszym artykule badań są wulkanizaty kauczuku naturalnego. Celem pracy było zbadanie wpływu ligniny oraz glicerolizatu na wybrane właściwości kompozytów zawierających kauczuk naturalny. Strukturę chemiczną przygotowanych materiałów potwierdzono, wykorzystując analizę spektroskopową w podczerwieni (FTIR). Zbadano również właściwości mechaniczne przy statycznym rozciąganiu, twardość, ścieralność oraz odbojność przygotowanych wulkanizatów. Metodą dynamicznej analizy mechaniczno-termicznej (DMTA) wyznaczono wartości modułu zachowawczego, modułu stratności oraz współczynnika stratności. Udowodniono, że dodatek ligniny powoduje poprawę właściwości mechanicznych przygotowanych wulkanizatów, natomiast dodanie glicerolizatu powoduje zwiększenie plastyczności materiałów.

**Słowa kluczowe:** kauczuk naturalny, kompozyty elastomerowe, właściwości mechaniczne, lignina, gliceroliza.

## Modification of the elastomer composites NR using lignin and glycerolysate

The subject of the research described in this article are vulcanizates of natural rubber. The aim of the study was to investigate the effect of lignin and glycerolysate on selected properties of natural rubber composites. The chemical structure of the prepared materials was confirmed using infrared spectroscopic analysis (FTIR). Mechanical properties under static tension, hardness, abrasion and flexibility in the reflection of prepared vulcanizates were also investigated. The values of the storage modulus, the loss modulus and the loss factor were determined using the dynamic mechanical and thermal analysis (DMTA) method. Presented that the addition of lignin improves the mechanical properties of the prepared vulcanizates, while the addition of glycerolises results in an increase in the plasticity of the materials.

**Keywords:** natural rubber, elastomer composite, mechanical properties, lignin, glycerolysates.

### 1. Wprowadzenie

W ostatnich latach obserwuje się wzrost zainteresowania naukowców możliwością wykorzystania surowców pochodzenia naturalnego w dziedzinie inżynierii materiałowej. Jest to spowodowane ciągle malejącymi zasobami surowców petrochemicznych, takich jak węgiel, gaz ziemny czy ropa naftowa. W literaturze wyka-

### 1. Introduction

In recent years there has been a growing interest of scientists in the possibility of using natural resources materials engineering. This is due to the constantly decreasing resources of petrochemical raw materials such as coal, natural gas or crude oil. The literature shows that the use of natural resources allows to

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

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

**Mgr inż. Paulina Kasprzyk** w 2014 roku ukończyła studia I stopnia na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej – kierunek: Chemia. W 2015 roku ukończyła studia II stopnia na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej – kierunek: Inżynieria Materiałowa, specjalność: Inżynieria Materiałów Polimerowych. Od 2015 roku jest słuchaczką Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej. Specjalność: chemia i technologia polimerów, zwłaszcza termoplastycznych elastomerów poliuretanowych otrzymanych m.in. z wykorzystaniem substancji pochodzenia naturalnego.



ziano, że wykorzystanie surowców naturalnych pozwala na otrzymanie materiałów o właściwościach zbliżonych do właściwości materiałów produkowanych z surowców petrochemicznych [1, 2].

Kauczuk naturalny jest bardzo ważnym surowcem przemysłowym. Mimo że kauczuk wykazuje liczne wyjątkowe właściwości, często jest wymagane dodanie substancji pomocniczych do osnowy kauczukowej powodujących wzmacnianie materiału [3]. Do substancji tych zalicza się głównie napełniacze, których zadaniem jest poprawa modułu, twardości, wytrzymałości na rozciąganie przy zerwaniu, odporności na ścieranie oraz zmniejszenie kosztów produkcji materiału [4]. Napełniacze wykorzystywane do gumy mogą być zarówno pochodzenia naturalnego, jak i petrochemicznego. Do napełniaczy stosowanych do kauczuku naturalnego zaliczamy: celulozę [5], ligninę [5], sadzę [6, 7], węgiel wapnia [8], włókno szklane [9], kredę [6], krzemiany [10], talk, tlenki niemetali [11] czy odpady gumowe [12].

Lignina, która stanowi jeden z podstawowych składników drewna obok celulozy, jest surowcem biodegradowalnym, naturalnym, przyjaznym dla środowiska, o dużej zasobności, małej gęstości, niskich kosztach produkcji [3, 13]. Jest ona lepiszczem nadającym drewnu wytrzymałość oraz sztywność, obecnie jest często wykorzystywana jako tanie źródło paliwa. Jednakże nie jest to ekonomiczne uzasadnienie wykorzystania ligniny, ze względu na jej stosunkowo niską wartość opałową. Lignina jest amorficzną i rozgałęzioną makrocząsteczką o dużej masie molowej (1000–20000 g/mol) [4, 14]. W zależności od rodzaju biomasy w składzie ligniny dominuje jedna z trzech jednostek strukturalnych: reszty *p*-hydroksyfenylowej, reszty gwajakolowej oraz reszty syringinowej. Każda z tych jednostek jest zaliczana do grupy jednostek fenylpropanoidowych, które są pochodnymi monolignoli. Występujące w strukturze ligniny: alkohol *p*-kumarylowy, koniferylowy oraz synapinowy, są zaliczane do strukturalnych jednostek monolignoli [15, 16]. Związki te są pochodnymi alkoholi fenylowych, które nie zawierają lub zawierają jedną lub dwie grupy  $-OCH_3$  w pierścieniu fenylowym przy 3 lub 5 atomie węgla [4, 14] oraz są połączone wiązaniami, takimi jak 5-*O*-4,  $\beta$ -*O*-4,  $\beta$ -1,  $\beta$ -5,  $\beta$ - $\beta$  itd. [17, 18]. Ponadto ten biopolimer zawiera w swojej trójwymiarowej strukturze także inne grupy funkcyjne, do których zaliczamy: grupy hydroksylowe ( $-OH$ ), karbonylowe ( $-CO$ ) oraz karboksylowe ( $-COOH$ ) [18]. Występujące grupy hydroksylowe oraz pierścienie aromatyczne determinują reaktywność ligniny i stanowią reaktywne miejsca do wykorzystania podczas syntez oraz modyfikacji chemicznych. Ligninę można ekstrahować metodami chemicznymi, enzymatycznymi oraz mechanicznymi. Głównym przemysłowym źródłem tego surowca jest przemysł celulozowo-papierniczy, który rocznie wytwarza ponad 50 milionów ton ligniny [1]. Ponadto drzewa liściaste zawierają mniejszą jej ilość niż drzewa iglaste

obtain materials with properties similar to those produced from petrochemical resources [1, 2].

Natural rubber is a very important industrial raw material. Although rubber has many unique properties, it is often required to add additives to the rubber matrix to strengthen the material [3]. These substances include mainly fillers, whose purpose is to improve the modulus, hardness, tensile strength at break, abrasion resistance and reduction of material production costs [4]. Fillers used for rubber can be of both natural and petrochemical origin. Fillers used for natural rubber include: cellulose [5], lignin [5], carbon black [6, 7], calcium carbonate [8], glass fiber [9], chalk [6], silicates [10], talc, non-metallic oxides [11] or rubber waste [12].

Lignin, which is one of the basic components of wood alongside cellulose, is a biodegradable, natural, environmentally friendly raw material with high abundance, low density, low production costs, [3, 13]. It is a binder that gives the wood strength and stiffness, nowadays it is often used as a cheap source of fuel. However, this is not an economic justification for the use of lignin, due to its relatively low calorific value. Lignin is an amorphous and branched macromolecule of high molar mass (1000–20000 g/mol) [4, 14]. Depending on the type of biomass, the composition of lignin is dominated by one of three structural units: the *p*-hydroxyphenyl group, the guaiacol group and the syringin group. Each of these units belongs to the group of phenylpropanoid units, which are monolignol derivatives. The *p*-cumaryl alcohol, coniferyl alcohol and synapine alcohol present in the lignin structure are included in the structural monolignol units [15, 16]. These compounds are derivatives of phenyl alcohols, which do not contain or contain one or two groups  $-OCH_3$  in the phenyl ring at 3rd or 5th carbon atoms [4, 14] and are connected by bonds such as 5-*O*-4,  $\beta$ -*O*-4,  $\beta$ -1,  $\beta$ -5,  $\beta$ - $\beta$ , etc. [17, 18]. Moreover, this biopolymer contains in its three-dimensional structure also other functional groups, which include: hydroxyl ( $-OH$ ), carbonyl ( $-CO$ ) and carboxyl ( $-COOH$ ) groups [18]. Hydroxyl groups and aromatic rings determine the reactivity of lignin and are reactive places to be used during synthesis and chemical modifications. Lignin can be extracted by chemical, enzymatic and mechanical methods. The main industrial source of this raw material is the paper industry, which annually produces over 50 million tons of lignin [1]. Moreover, deciduous trees contain less lignin than coniferous trees [18]. The structure of this raw material depends not only on the type of biomass from which it is obtained, but also on the applied delignification method [14]. The commonly used industrial methods of obtaining lignin by breaking ester and ether bonds in lignin can be divided into two groups. The first group includes methods using sulphur compounds, while the second

[18]. Struktura tego surowca zależy nie tylko od rodzaju biomasy, z której jest pozyskiwana, lecz także od zastosowanej metody delignifikacji [14]. Powszechnie stosowane przemysłowe metody uzyskania ligniny polegające na rozerwaniu wiązań estrowych i eterowych w ligninie można podzielić na dwie grupy. Do pierwszej zalicza się metody wykorzystujące związki siarki, natomiast do drugiej – wykorzystujące związki organiczne (np. etanol, kwas mrówkowy, glikol etylenowy) lub zasady [15, 19].

W dostępnej literaturze znajduje się wiele doniesień naukowych na temat wykorzystania ligniny w różnego rodzaju kompozytach polimerowych. Bahl i współpracownicy zbadali wpływ hybrydowych napełniaczy złożonych z ligniny i sadzy do mieszanek zawierających kauczuk butadienowo-styrenowy. Opracowanie takich napełniaczy pozwoliło naukowcom na zmniejszenie zdolności ligniny do tworzenia agregatów, które są przyczyną pogorszenia właściwości mechanicznych otrzymywanych kompozytów. Materiały przygotowane z wykorzystaniem napełniacza hybrydowego wykazały mniejszą gęstość usieciowania, wzrost wydłużenia przy zerwaniu oraz wzrost wartości współczynnika stratności [7]. Inna grupa badaczy, pod kierownictwem Gregorova, zbadła wpływ ligniny na właściwości mieszanek kauczuku naturalnego podczas procesu starzenia termooksydacyjnego. Wykazali, że lignina ma silne działanie antyutleniające na gumę dodatkowo napełnioną sadzą. Działanie to było porównywalne do konwencjonalnie stosowanych przeciwutleniaczy. Zauważono również, że dodanie ligniny zwiększyło stabilizujący efekt IPPD (*N*-fenylo-*N*-izopropyl-*p*-fenylenodiaminy) – często stosowanego przeciwutleniacza [20]. Kolejna grupa naukowców zbadła wpływ napełniacza hybrydowego (lignina-krzemionka) na właściwości mieszanek kauczuku naturalnego. Badacze wykazali pozytywny wpływ ligniny na przetwarzalność przygotowanych mieszanek kauczukowych oraz zwiększenie odporności na starzenie i pękanie otrzymanych kompozytów [3].

W prezentowanej pracy zastosowano ligninę jako naturalny napełniacz do kompozytów kauczuku naturalnego. Ponadto, wykorzystano glicerolizat jako porównawczy plastyfikator do powszechnie stosowanego oleju maszynowego. Wcześniejsza synteza glicerolizatu wykorzystanego w badaniach polegała na rozkładzie odpadów poliuretanowych za pomocą chemikaliów, w obecności katalizatora i w podwyższonej temperaturze. Wykorzystanie glicerolizatu pozwoliło na wprowadzenie do osnowy kauczukowej substancji pochodzących z recyklingu [21].

Głównym celem pracy było zbadanie wpływu ligniny oraz glicerolizatu pochodzącego z recyklingu poliuretanów na właściwości mechaniczne (wytrzymałość na rozciąganie przy zerwaniu, wydłużenie względne, twardość, elastyczność, ścieralność) wulkanizatów kauczuku naturalnego. Scharakteryzowano także strukturę chemiczną przygotowanych kompozytów oraz dynamiczne właściwości termomechaniczne. Ba-

group includes methods using organic compounds (e.g. ethanol, formic acid, ethylene glycol) or alkalis [15, 19].

The available literature contains many scientific reports on the use of lignin in various types of polymer composites. Bahl and colleagues investigated the effect of hybrid fillers composed of lignin and carbon black on mixtures containing styrene-butadiene rubber. The development of such fillers allowed scientists to reduce the ability of lignin to form aggregates, which are the cause of deterioration of mechanical properties of the composites obtained. The materials prepared with the use of hybrid filler showed lower crosslinking density, increased elongation at break and increased loss factor [7]. Another group of researchers, headed by Gregorov, investigated the influence of lignin on the properties of natural rubber blends during the thermo-oxidative ageing process. They showed that lignin has a strong antioxidant effect on rubber additionally filled with carbon black. This effect was comparable to conventionally used antioxidants. It was also noted that the addition of lignin increased the stabilizing effect of IPPD (*N*-phenyl-*N*-isopropyl-*p*-phenylenediamine) – a frequently used antioxidant [20]. Another group of scientists investigated the effect of the hybrid filler (lignin-silica) on the properties of natural rubber blends. The researchers showed a positive influence of lignin on the processability of the prepared rubber blends and increased resistance to ageing and cracking of the composites obtained [3].

In the presented work, lignin was used as a natural filler for natural rubber composites. Moreover, glycerolate was used as a comparative plasticizer for commonly used machine oil. Earlier synthesis of glycerolate used in the study was based on the chemical decomposition of polyurethane waste, in the presence of catalysts and at elevated temperatures. The use of glycerolate allowed the introduction of recycled substances into the rubber matrix [21].

The main aim of the study was to investigate the influence of lignin and glycerolate from recycled polyurethanes on mechanical properties (tensile strength at break, relative elongation, hardness, elasticity, abrasion) of vulcanizates of natural rubber. The chemical structure of prepared composites and dynamic thermomechanical properties were also characterized. The studies made it possible to determine the optimal amount of filler and glycerolate in order to obtain composites with the best mechanical properties.

## 2. Experimental part

### 2.1 Materials

The subject of research are natural rubber vulcanizates. Rubber mixtures were prepared in accordance with the

dania umożliwiły ustalenie optymalnej ilości napełniacza oraz glicerolizatu w celu otrzymania kompozytów o najlepszych właściwościach mechanicznych.

## 2. Część doświadczalna

### 2.1. Materiały

Przedmiotem badań są wulkanizaty kauczuku naturalnego. Mieszanki kauczukowe zostały przygotowane zgodnie z recepturą przedstawioną w Tabeli 1. Na pierwszym etapie otrzymywania materiałów, wykonano przedmieszkę za pomocą walcarki firmy Buzuluk. Wykorzystano stabilizator AR (fenylo- $\beta$ -naftyloaminę), kwas stearynowy, siarkę, biel cynkową (BC), przyspieszacz TMTD (disiarczek tetrametylotiuramu) oraz olej maszynowy. Jako napełniacz mieszanki gumowej wykorzystano ligninę (Indulin AT, MeadWestvaco Corporation, Stany Zjednoczone). Otrzymano mieszanki kauczukowe różniące się zawartością napełniacza, który został wprowadzany w ilości 5 (MMO5), 10 (MMO10) i 20 (MMO20) phr. Przygotowano także próbkę referencyjną oznaczoną symbolem MMO. Kolejno przygotowano takie same układy, ale zawierające glicerolizat zamiast oleju maszynowego, które oznaczono następującymi symbolami MMG, MMG5, MMG10 i MMG20. Wszystkie materiały z glicerolizatem zawierały 1,5 części wagowych glicerolizatu oraz ligninę w takiej samej ilości, jak próbki (MMO5, MMO10 i MMO20). Następnie próbki wulkanizowano w prasie hydraulicznej ZUP Nysa, typ N512-40. Temperatura prasowania wynosiła 150°C, ciśnienie 4,5–5 MPa, czas wulkanizacji 10 minut.

recipe presented in Table 1. At the first stage of obtaining materials, a premix was made using a Buzuluk rolling mill. AR stabilizer (phenyl- $\beta$ -naphthylamine), stearic acid, sulphur, zinc white (BC), TMTD accelerator (tetramethylthiuram disulphide) and machine oil were used. Lignin (Indulin AT, MeadWestvaco Corporation, USA) was used as a filler of the rubber mixture. Rubber blends differing in filler content, which was introduced in the amounts of 5 (MMO5), 10 (MMO10) and 20 (MMO20) phr. A reference sample marked with the MMO symbol was also prepared. Subsequently, the same systems were prepared, but containing glycerolate instead of machine oil, which were marked with the following symbols MMG, MMG5, MMG10 and MMG20. All materials with glycerolate contained 1.5 parts by weight of glycerolate and lignin in the same quantity as the samples (MMO5, MMO10 and MMO20). Then the samples were vulcanized in the hydraulic press ZUP Nysa, type N512-40. The pressing temperature was 150°C, pressure 4.5–5 MPa, vulcanization time was 10 minutes.

### 2.2 Test methods

The chemical structure of the prepared materials was confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy. The analysis was performed with the use of the Nicolet 8700 spectrophotometer. Spectra were recorded in the measurement range of 500–4500  $\text{cm}^{-1}$  with the resolution of the camera 4  $\text{cm}^{-1}$  at room temperature. For each measurement 64 scans were made.

The static tensile properties were determined using a Zwick/Roell Z020 testing machine in accordance

Tabela 1. Skład mieszanek kauczukowych

Table 1. Compound formulations of rubber mixtures

Składnik/ Symbol próbki	MMO [phr]	MMO5 [phr]	MMO10 [phr]	MMO20 [phr]	MMG [phr]	MMG5 [phr]	MMG10 [phr]	MMG20 [phr]
KN	100	100	100	100	100	100	100	100
KS	3	3	3	3	3	3	3	3
BC	5	5	5	5	5	5	5	5
AR	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
TMTD	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
I_AT	-	5	10	20	-	5	10	20
OM	1,5	1,5	1,5	1,5	-	-	-	-
GL	-	-	-	-	1,5	1,5	1,5	1,5
S	2	2	2	2	2	2	2	2

KN – kauczuk naturalny, KS – kwas stearynowy, BC – biel cynkowa, AR – stabilizator AR, TMTD – przyspieszacz T, I\_AT – Indulin AT, OM – olej maszynowy, GL – glicerolizat, S – siarka

KN – natural rubber, KS – stearic acid, BC – zinc white, AR – stabilizer, TMTD – accelerator, I\_AT – Indulin AT, OM – machine oil, GL – glycerolate, S – sulphur



## 2.2. Metody badań

Strukturę chemiczną przygotowanych materiałów potwierdzono, stosując spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera. Analiza została wykonana przy użyciu spektrofotometru Nicolet 8700. Widma były rejestrowane w zakresie pomiarowym 500–4500  $\text{cm}^{-1}$  przy rozdzielczości aparatu 4  $\text{cm}^{-1}$  w temperaturze pokojowej. Dla każdego pomiaru zostały wykonane 64 skany.

Właściwości wytrzymałościowe przy statycznym rozciąganiu wyznaczono za pomocą maszyny wytrzymałościowej Zwick/Roell Z020 zgodnie z normą PN-ISO 32:2007. Prędkość rozciągania wynosiła 300 mm/min. Wykonano po pięć prób dla każdego materiału, a podany wynik jest wartością średnią.

Analizę przygotowanych materiałów w warunkach dynamicznych (DMTA) przeprowadzono stosując aparat DMA Q800 (TA Instruments). Pomiary wykonano w temperaturze od  $-60^{\circ}\text{C}$  do  $120^{\circ}\text{C}$ , przy szybkości wzrostu temperatury  $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$  oraz częstotliwości 10 Hz.

Gęstość przygotowanych kompozytów została wyznaczona przy użyciu wagi hydrostatycznej RADWAG zgodnie z normą PN-ISO 2781:1996. Pomiary zostały przeprowadzone w temperaturze pokojowej w metanolu.

Twardość zwulkanizowanych materiałów oznaczono zgodnie z normą PN-ISO 868:2005 przy użyciu twardościomierza Shore'a typu A. Podany wynik jest wartością średnią z 10 pomiarów.

Elastyczność przy odbiciu (odbojność) została zbadana aparatem Schoba według normy PN-97/C-04255:1997. Badanie zostało wykonane w temperaturze pokojowej. Wykonano po 10 prób dla każdego materiału.

Badanie ścieralności przygotowanych materiałów przeprowadzono za pomocą aparatu Schoppera-Schlobacha typ APGi według normy PN-ISO 4649:2007.

## 3. Wyniki badań i dyskusja

Strukturę chemiczną przygotowanych kompozytów kauczuku naturalnego potwierdzono metodą spektroskopową FTIR (Rys. 1). Analiza zarejestrowanych widm wykazała, że otrzymane materiały nieznacznie różnią się pod względem występowania charakterystycznych grup funkcyjnych w strukturze chemicznej otrzymanych wulkanizatów. Widoczne różnice są związane ze strukturą chemiczną wykorzystywanego glicerolizatu jako plastyfikatora w próbce MMG oraz MMG20 oraz ligniny jako napełniacza. Wszystkie przygotowane wulkanizaty wykazują charakterystyczne pasma w zakresie liczby falowej 2970–2840  $\text{cm}^{-1}$ , które są związane z występowaniem drgań rozciągających ugrupowania  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$  [23, 24]. W zakresie liczby falowej 3500–3300  $\text{cm}^{-1}$  obserwuje się występowanie charakterystycznego pasma pochodzącego od drgań rozciągających ugrupowania  $-\text{OH}$  od ligniny i glicerolizatu [24]. Pasma przy

z PN-ISO 32:2007 standard. The tensile velocity was 300 mm/min. Five tests were carried out for each material and the result is an average value.

The analysis of the prepared materials under dynamic conditions (DMTA) was performed with the DMA Q800 (TA Instruments). The measurements were carried out at a temperature of  $-60^{\circ}\text{C}$  to  $120^{\circ}\text{C}$ , at a temperature rise rate of  $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$  and a frequency of 10 Hz.

The density of prepared composites was determined using RADWAG hydrostatic balance according to PN-ISO 2781:1996 standard. The measurements were carried out at room temperature in methanol.

The hardness of vulcanized materials was determined in accordance with the PN-ISO 868:2005 standard using a Shore hardness tester type A. The given result is an average value from 10 measurements.

Impact resilience was tested with Schoba apparatus according to PN-97/C-04255:1997 standard. The test was carried out at room temperature. The test was carried out after 10 tests for each material.

Abrasion testing of the prepared materials was carried out with Schopper-Schlobach apparatus type APGi according to the PN-ISO 4649:2007 standard.

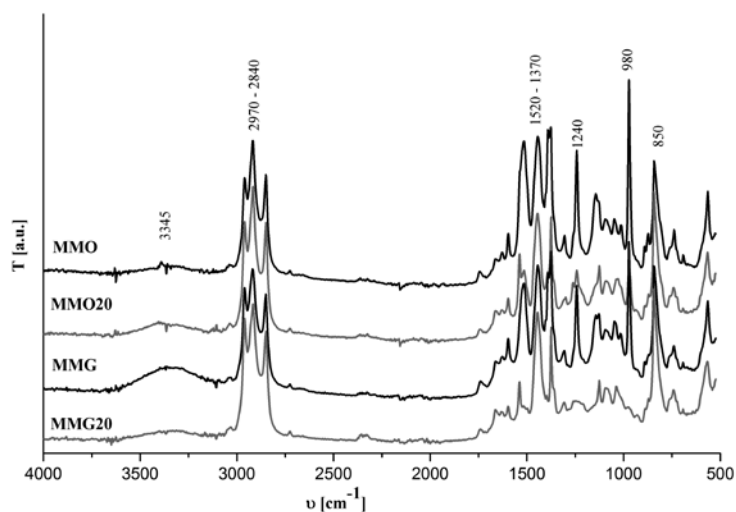
## 3. Results and discussion

The chemical structure of prepared natural rubber composites was confirmed by FTIR spectroscopic method (Fig. 1). The analysis of the recorded spectra showed that the materials obtained differ slightly in terms of the occurrence of characteristic functional groups in the chemical structure of the vulcanizates obtained. The visible differences are related to the chemical structure of the glycerolysate used as a plasticizer in MMG and MMG20 samples and lignin as a filler. All prepared vulcanizates show characteristic bands in the wavelength range 2970–2840  $\text{cm}^{-1}$ , which are associated with tensile vibrations of  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$  [23, 24]. In the wavelength range of 3500–3300  $\text{cm}^{-1}$  a characteristic band originating from stretching vibrations of the  $-\text{OH}$  group from lignin and glycerolysate is observed [24]. The band at the wave number 1515  $\text{cm}^{-1}$  can be attributed to asymmetric stretching vibrations of the aromatic ring in lignin. Another intensive band occurring at a wave number of 1445  $\text{cm}^{-1}$  is associated with tensile vibrations of methyl groups in the aromatic ring of lignin, as well as  $-\text{CH}$  groups in the natural rubber chain. The occurrence of the band is observed at the wave number 1377  $\text{cm}^{-1}$ , which is related to asymmetric vibrations of the  $-\text{CH}$  group originating from the natural rubber chain and glycerolysate (for MMG and MMG20 samples) [25]. The maximum band occurring for the wave number 1240  $\text{cm}^{-1}$  is connected with tensile vibrations of  $-\text{CO}$  and  $-\text{C}=\text{C}$  groups [24, 26], the intensity of which, together with the addition of a filler, decreases as

liczbie falowej  $1515\text{ cm}^{-1}$  można przypisać asymetrycznym drganiom rozciągającym pierścienia aromatycznego w ligninie. Kolejne intensywne pasmo występujące przy liczbie falowej  $1445\text{ cm}^{-1}$  jest związane z drganiami rozciągającymi grup metylowych w pierścieniu aromatycznym ligniny, a także grup  $-\text{CH}$  występujących w łańcuchu kauczuku naturalnego. Obserwuje się występowanie pasma przy liczbie falowej  $1377\text{ cm}^{-1}$ , które jest związane z asymetrycznymi drganiami grupy  $-\text{CH}$  pochodzącymi z łańcucha kauczuku naturalnego oraz z glicerolizatu (dla próbek MMO oraz MMO20) [25]. Maksimum pasma występującego dla liczby falowej  $1240\text{ cm}^{-1}$  jest związane z drganiami rozciągającymi grup  $-\text{CO}$  oraz  $-\text{C}=\text{C}$  [24, 26], którego intensywność wraz z dodatkiem napełniacza maleje w wyniku występujących interakcji ligniny z osnową kauczukową. Drgania związane ze zmianami grupy  $-\text{CH}$  w łańcuchach poliizoprenu zaobserwowano przy maksimum liczby falowej  $849\text{ cm}^{-1}$  [23]. Nienapełnione wulkanizaty wykazują pasmo przy liczbie falowej  $970\text{ cm}^{-1}$ , przypisane drganiom deformacyjnym grupy  $-\text{C}=\text{CH}$ , którego intensywność zmniejsza się wraz z dodaniem ligniny [27].

Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono wyznaczone dynamiczne właściwości mechaniczne wulkanizatów zawierających ligninę oraz glicerolizat. Podczas analizy określono zależność modułu zachowawczego ( $E'$ ), modułu stratności ( $E''$ ) oraz współczynnika stratności ( $\text{tg}\delta$ ) w funkcji temperatury. Krzywe przedstawiające zależność modułu zachowawczego są typowe dla polimerów o wysokiej masie molowej [28]. W przedziale temperaturowym od  $-100^\circ\text{C}$  do  $-50^\circ\text{C}$  zależność  $E'$  od temperatury jest liniowa dla wszystkich przygotowanych materiałów. Przyczyną tego zachowania jest obecność kauczuku naturalnego, który w tej temperaturze występuje w stanie szklistym. Próbką zawierającą glicerolizat wykazuje nieznacznie mniejsze wartości modułu zachowawczego w porównaniu do kompozytów zawierających ligninę jako napełniacz oraz olej maszynowy jako plastyfikator. Zaobserwowano wpływ ligniny na wartość modułu zachowawczego w regionach szklistych i gumowych, co jest obserwowane przez zwiększenie wartości  $E'$ . Przewiduje się, że moduł ten będzie się dalej zwiększał wraz ze wzrostem zawartości ligniny, oraz zmniejszał wraz ze wzrostem zawartości glicerolizatu. Zjawisko to podkreśla wzmacniający wpływ ligniny na przygotowane materiały kompozytowe [29, 30]. Po przekroczeniu temperatury  $-50^\circ\text{C}$  zaobserwowano gwałtowny spadek na krzywej  $E'$ . Wartość temperatury zeszklenia przygotowanej kompozycji, wyznaczona jako środek krzywej malejącej w zakresie temperatury od  $-50^\circ\text{C}$  do  $0^\circ\text{C}$ , zmniejszyła się po dodaniu napełniacza do mieszanek kauczukowych (Rys. 2) [9]. Wyniki te można wyjaśnić zaburzeniami

a result of interactions between lignin and rubber matrix. Vibrations related to CH group changes in polyisoprene chains were observed at a maximum



**Rysunek 1.** Otrzymane widma FTIR dla próbek MMO, MMO20, MMG oraz MMG20  
**Figure 1.** The obtained FTIR spectra of the samples MMO, MMO20, MMG and MMG20

wave number of  $849\text{ cm}^{-1}$  [23]. Unfilled vulcanizates show a band at the wave number  $970\text{ cm}^{-1}$ , attributed to the deformation vibrations of the  $-\text{C}=\text{CH}$  group, the intensity of which decreases with the addition of lignin [27].

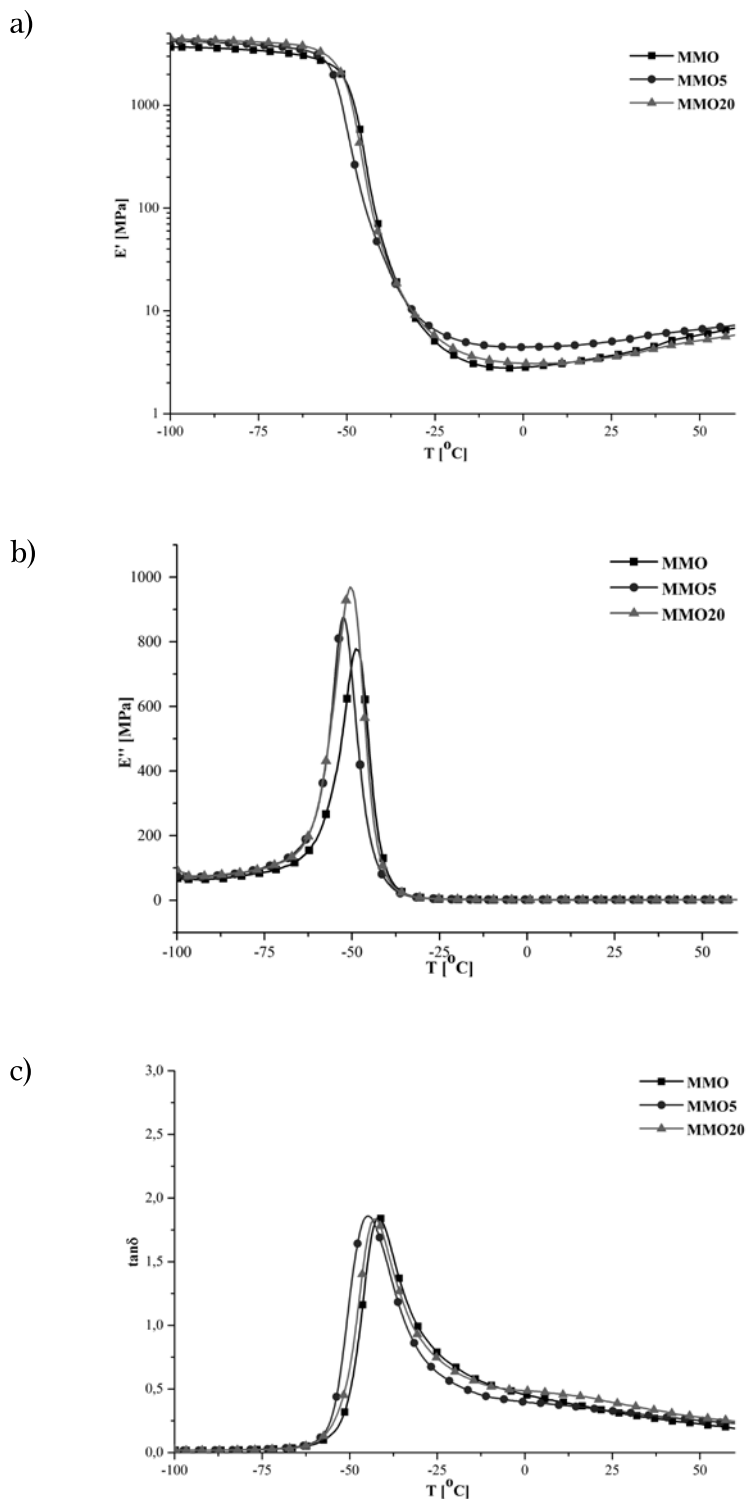
Dynamic mechanical properties of vulcanizates containing lignin and glycerolysate are shown in Figs. 2 and 3. During the analysis the dependence of conservative module ( $E'$ ), loss modulus ( $E''$ ) and loss factor ( $\text{tg}\delta$ ) as a function of temperature was determined. The curves representing the behavioral module dependence are typical for high molar mass polymers [28]. In the temperature range from  $-100^\circ\text{C}$  to  $-50^\circ\text{C}$  the temperature dependence of  $E'$  is linear for all prepared materials. The reason for this behavior is the presence of natural rubber, which occurs in the vitreous state at this temperature. The sample containing glycerolysate shows slightly lower values of the storage modulus compared to composites containing lignin as a filler and machine oil as a plasticizer. The influence of lignin on the value of the storage modulus in vitreous and rubber regions was observed, which is observed by increasing the value of  $E'$ . It is predicted that this modulus will increase further with the increase in lignin content and decrease with the increase in glycerolysate content. This phenomenon emphasizes the strengthening effect of lignin on the prepared composite materials [29, 30]. After exceeding the temperature of  $-50^\circ\text{C}$ , a rapid decrease in the  $E'$  curve was observed. The value of glass transition temperature of the prepared composition, determined as the center of the decreasing curve in the temperature range from  $-50^\circ\text{C}$  to  $0^\circ\text{C}$ , decreased after

ruchliwości łańcucha ze względu na dodanie napełniacza. Maksymalne wartości tangensa kąta stratności zaobserwowano dla próbek referencyjnych (MMO, MMG) bez dodatku ligniny [29, 31, 32]. Wraz ze wzrostem ilości napełniacza w próbce wartość współczynnika stratności malała, tłumaczy się to otoczeniem cząstek napełniacza przez osnowę elastomerową i utworzeniem wiązań wodorowych. Porównując próbki z glicerolizatem i bez niego, zauważono, że dodatek plastyfikatora pochodzącego z recyklingu poliuretanów powoduje wzrost wartości współczynnika stratności. Można to tłumaczyć zwiększeniem ruchliwości łańcuchów makrocząstek w wyniku dodatku plastyfikatora, co spowodowało zwiększenie maksimum wartości na krzywej  $\text{tg}\delta$  (rys. 3) [24].

Styczne właściwości mechaniczne otrzymanych kompozycji kauczuku naturalnego zostały przedstawione w Tabeli 2. Dodatek ligniny jako napełniacza spowodował wzrost wytrzymałości na rozciąganie do 21,9 MPa. Optymalną zawartością ligniny jest 10 phr, ponieważ powyżej tej wartości zaobserwowano zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie, która obniżyła się do 15,9 MPa [7, 25]. Pogorszenie to może być związane z ograniczoną termodynamiczną mieszalnością użytego napełniacza z kauczukiem naturalnym. Może to spowodować tworzenie się aglomeratów cząstek ligniny wraz ze wzrostem jej zawartości w mieszance kauczukowej [24, 25, 33, 34]. Materiały przygotowane z wykorzystaniem glicerolizatu jako plastyfikatora wykazywały mniejsze wartości wytrzymałości na rozciąganie, ale większe wydłużenie względne przy zerwaniu, w porównaniu do próbki referencyjnej. Można więc stwierdzić, że glicerolizat ma działanie plastykujące i powoduje zwiększenie wydłużenia przy zerwaniu.

Wraz ze zwiększeniem ilości napełniacza w osnowie kauczukowej rośnie wydłużenie trwałe po zerwaniu, co świadczy o występowaniu interakcji między łańcuchem kauczuku, a cząstkami napełniacza. W wyniku powstających interakcji utrudniony jest powrót makrocząsteczek do stanu początkowego przed badaniem.

W Tabeli 3 zostały przedstawione moduły wydłużeń 100%, 200% i 300% przygotowanych wulkanizatów. Zauważono, że wartości modułów rosną wraz ze wzrostem zawartości ligniny. Może to świadczyć o wzmacniającym wpływie napełniacza dla przygotowa-



**Rysunek 2.** Zależność a) modułu zachowawczego, b) modułu stratności oraz c) współczynnika stratności od temperatury dla próbek MMO, MMO5 oraz MMO20  
**Figure 2.** a) Storage modulus, b) loss modulus and c) damping factor versus temperature for samples MMO, MMO5, and MMO20

adding the filler to rubber blends (Fig. 2) [9]. These results can be explained by chain mobility disorders due to the addition of the filler. Maximum values of loss angle tangent were observed for reference samples

nych materiałów. Próbki przygotowane z wykorzystaniem glicerolizatu wykazują podobne wartości modułów wydłużeń, w porównaniu do próbek przygotowanych z wykorzystaniem standardowo stosowanego oleju maszynowego.

W Tabeli 4 przedstawiono wartości twardości, gęstości, ścieralności oraz elastyczności przy odbiciu otrzymanych wulkanizatów. Twardość przygotowanych materiałów wzrasta wraz ze wzrostem zawartości napełniacza dla próbek niezawierających glicerolizatu. Próbki wykazujące największą twardość zawierają 10 phr

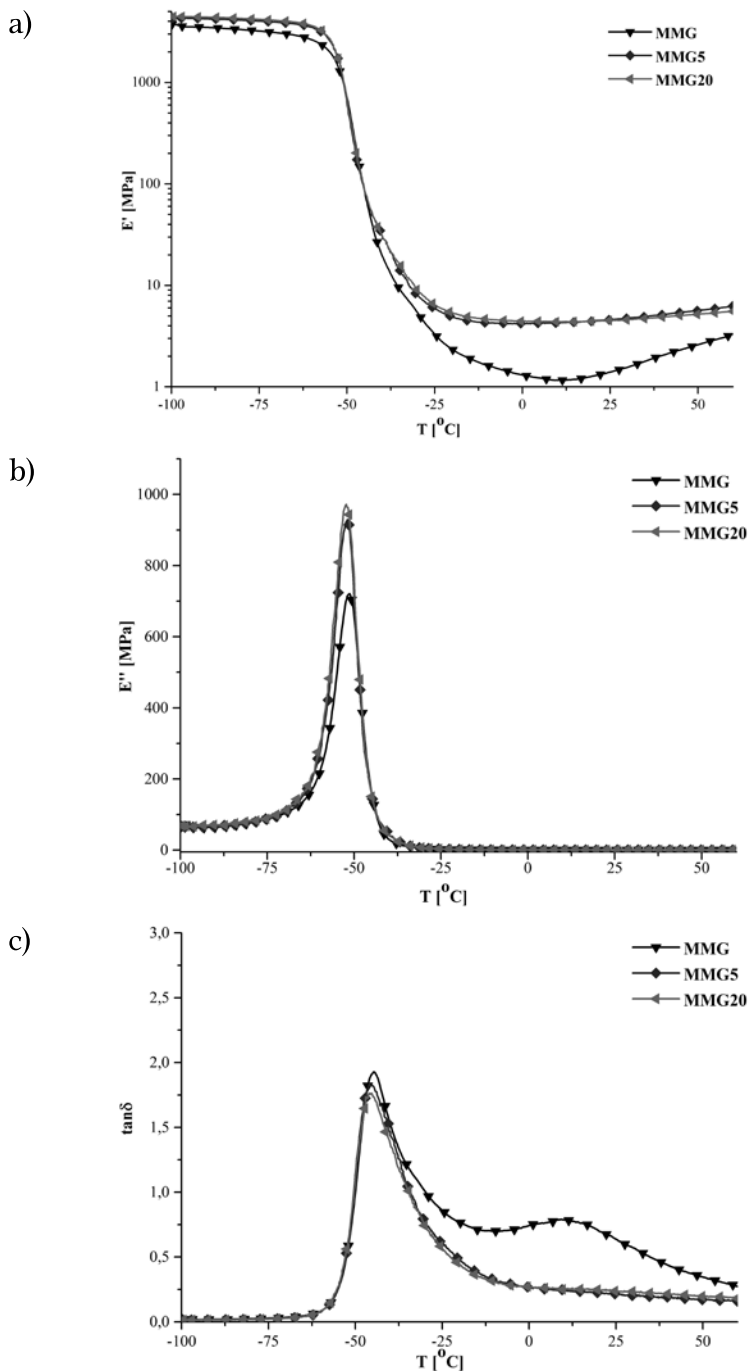
(MMO, MMG) without the addition of lignin [29, 31, 32]. With the increase in the amount of filler in the sample, the value of loss coefficient decreased, which is explained by the environment of filler particles through the elastomeric matrix and the formation of hydrogen bonds. Comparing samples with and without glycerolysate, it was observed that the addition of recycled polyurethane plasticizer increases the loss factor. This can be explained by the increased mobility of macromolecular chains as a result of the addition of plasticizer, which increased the maximum value on the  $\text{tg}\delta$  curve [24].

The static mechanical properties of the natural rubber compositions obtained are presented in Table 2. The addition of lignin as a filler increased the tensile strength to 21.9 MPa. The optimal lignin content is 10 phr, because above this value a decrease in tensile strength was observed, which decreased to 15.9 MPa [7, 25]. This deterioration may be associated with limited thermodynamic miscibility of the filler used with natural rubber. This may cause the formation of agglomerates of lignin particles with the increase in its content in the rubber mixture [24, 25, 33, 34]. Materials prepared using glycerolate as a plasticizer showed lower values of tensile strength, but higher relative elongation at break, compared to the reference sample. It can therefore be concluded that glycerolate has a plasticizing effect and increases elongation at break.

As the amount of filler in the rubber matrix increases, the permanent elongation after rupture also increases, which indicates the interaction between the rubber chain and filler particles. As a result of the interactions, it is difficult for macromolecules to return to their initial state before the test.

Table 3 shows the extension modules 100%, 200% and 300% of the prepared vulcanizates. It has been noted that the module values increase with the lignin content. This may prove the strengthening effect of the filler for the prepared materials. Samples prepared with glycerolate show similar values of elongation modules as compared to samples prepared with standard machine oil.

Table 4 shows the values of hardness, density, abrasiveness and impact resilience of the obtained vulcanizates. The hardness of the prepared materials increases with the increase in filler content for glycerolate-free samples. The samples with the highest



**Rysunek 3.** Zależność a) modułu zachowawczego, b) modułu stratności oraz c) współczynnika stratności od temperatury dla próbek MMG, MMG5 oraz MMG20  
**Figure 3.** a) Storage modulus, b) loss modulus and c) damping factor versus temperature for samples MMG, MMG5, and MMG20



**Tabela 2.** Zestawienie właściwości wytrzymałościowych przy rozciąganiu ( $\sigma$ ,  $\varepsilon$ ,  $\varepsilon_i$ ) dla otrzymanych wulkanizatów**Table 2.** Comparison of tensile properties ( $\sigma$ ,  $\varepsilon$ ,  $\varepsilon_i$ ) of the vulcanized natural rubber composites

Właściwości/ Próbka	$\sigma$ [MPa]	$\varepsilon$ [%]	$\varepsilon_i$ [%]
MMO	17,1 ± 1,0	688 ± 43	15,4 ± 0,5
MMO5	16,9 ± 0,2	747 ± 29	13,4 ± 0,1
MMO10	21,9 ± 2,2	775 ± 30	18,0 ± 0,9
MMO20	15,9 ± 1,4	710 ± 19	19,0 ± 0,3
MMG	18,7 ± 2,6	686 ± 37	15,8 ± 0,4
MMG5	18,3 ± 2,0	784 ± 21	15,2 ± 0,2
MMG10	17,1 ± 2,2	866 ± 21	15,7 ± 0,3
MMG20	12,4 ± 2,0	697 ± 63	15,1 ± 0,3

$\sigma$  – wytrzymałość na rozciąganie [MPa],  $\varepsilon$  – wydłużenie względne przy zerwaniu [%],  $\varepsilon_i$  – wydłużenie trwałe po zerwaniu [%]

$\sigma$  – tensile strength [MPa],  $\varepsilon$  – relative elongation at break [%],  $\varepsilon_i$  – permanent elongation after rupture [%]

**Tabela 3.** Porównanie modułów wydłużeń 100%, 200% i 300% (M100, M200, M300) wulkanizatów**Table 3.** Comparison of tensile stress at 100%, 200% and 300% elongation (M100, M200, M300) of vulcanizates

Właściwości/ Próbka	M100% [MPa]	M200% [MPa]	M300% [MPa]
MMO	0,60 ± 0,02	0,98 ± 0,12	1,40 ± 0,13
MMO5	0,64 ± 0,02	1,06 ± 0,03	1,54 ± 0,02
MMO10	0,84 ± 0,01	1,29 ± 0,04	1,87 ± 0,01
MMO20	0,85 ± 0,04	1,34 ± 0,04	1,92 ± 0,04
MMG	0,68 ± 0,08	1,11 ± 0,18	1,67 ± 0,42
MMG5	0,59 ± 0,13	0,92 ± 0,17	1,33 ± 0,31
MMG10	0,68 ± 0,07	1,01 ± 0,03	1,30 ± 0,20
MMG20	0,68 ± 0,06	1,07 ± 0,03	1,56 ± 0,07

M100%, M200% i M300% – moduły wydłużeń 100%, 200% i 300% (naprężenie rejestrowane podczas wydłużenia się próbki materiału o 100%, 200% i 300%).

M100%, M200% and M300% – elongation modules 100%, 200% and 300% (stress recorded during sample elongation by 100%, 200% and 300%).

**Tabela 4.** Porównanie właściwości mechanicznych ( $H$ ,  $V$ ,  $\eta_{osch}$ ) i  $\rho$  otrzymanych wulkanizatów**Table 4.** Comparison of mechanical properties ( $H$ ,  $V$ ,  $\eta_{osch}$ ) and  $\rho$  of the obtained vulcanizates

Właściwości/ Próbka	$H$ [°ShA]	$V$ [cm <sup>3</sup> ]	$\eta_{osch}$ [%]	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]
MMO	38,2 ± 0,5	0,113 ± 0,021	51,3 ± 1,6	0,962 ± 0,0008
MMO5	34,0 ± 0,4	0,109 ± 0,037	46,1 ± 1,8	0,970 ± 0,0003
MMO10	38,2 ± 0,5	0,108 ± 0,023	45,4 ± 3,0	0,981 ± 0,0003
MMO20	37,4 ± 0,8	0,120 ± 0,037	45,2 ± 1,4	0,996 ± 0,0014
MMG	37,3 ± 0,5	0,028 ± 0,015	50,0 ± 1,4	0,964 ± 0,0004
MMG5	36,3 ± 0,3	0,096 ± 0,014	46,3 ± 2,0	0,975 ± 0,0002
MMG10	36,4 ± 0,6	0,135 ± 0,080	44,4 ± 2,2	0,985 ± 0,0006
MMG20	33,7 ± 1,2	0,073 ± 0,042	42,8 ± 1,4	0,985 ± 0,0062

$H$  – twardość [°ShA],  $V$  – ścieralność [cm<sup>3</sup>],  $\eta_{osch}$  – elastyczność przy odbiciu [%],  $\rho$  – gęstość [g/cm<sup>3</sup>]

$H$  – hardness [°ShA],  $V$  – abrasiveness [cm<sup>3</sup>],  $\eta_{osch}$  – impact resilience [%],  $\rho$  – density [g/cm<sup>3</sup>]

ligniny. Dodanie ligniny do mieszanek kauczukowych powoduje zmniejszenie odporności na ścieranie przygotowanych materiałów oraz zmniejszenie elastyczności przy odbiciu. Elastyczność przygotowanych materiałów mieści się w przedziale od 51,3 do 45,2% dla próbek bez plastyfikatora pochodzącego z recyklingu. Wprowadzenie do mieszanki kauczukowej zarówno glicerolizatu, jak i napełniacza spowodowało zmniejszenie elastyczności przy odbiciu oraz twardości, co wynika z działania glicerolizatu jako plastyfikatora na mieszanki kauczukowe. Gęstość przygotowanych materiałów rośnie wraz ze wzrostem zawartości napełniacza. Mieszanki zawierające olej maszynowy wykazywały nieznacznie mniejszą gęstość, w porównaniu do próbek przygotowanych z udziałem glicerolizatu.

#### 4. Podsumowanie

W niniejszej pracy otrzymano dwa rodzaje kompozytów kauczuku naturalnego. Jedną grupę stanowią kompozyty kauczuku naturalnego z ligniną, drugi rodzaj przygotowanych próbek gumowych zawiera w swoim składzie zmienną ilość ligniny oraz 1,5 phr glicerolizatu stosowanego jako plastyfikatora.

Analiza otrzymanych widm FTIR potwierdziła, że nieznaczne różnice w strukturze chemicznej przygotowanych materiałów są spowodowane zastosowaniem ligniny oraz glicerolizatu. Wyniki badań potwierdziły, że zarówno właściwości mechaniczne, jak i dynamiczno-mechaniczne przygotowanych materiałów zależą od zawartości ligniny. Stwierdzono także, że materiały przygotowane przy użyciu plastyfikatora pochodzącego z recyklingu, wykazują zbliżone właściwości mechaniczne do właściwości próbek gumowych przygotowanych z zastosowaniem oleju maszynowego. Potwierdziło to możliwość wykorzystania glicerolizatu z odpadów poliuretanowych jako plastyfikatora mieszanek kauczukowych.

Analiza danych pozwoliła stwierdzić, że optymalną zawartością ligniny w mieszankach jest 10 phr, gdyż powyżej tej zawartości obserwuje się pogorszenie właściwości wytrzymałościowych materiałów. W pracy wykazano działanie plastykujące wykorzystanego glicerolizatu, co powodowało zmniejszenie wytrzymałości na zerwanie, zmniejszenie twardości oraz wzrost wydłużenia przy zerwaniu.

Podsumowując zastosowanie ligniny, która jest produktem pochodzenia naturalnego oraz plastyfikatora z recyklingu spowodowało, że przygotowane kompozycje są bardziej przyjazne dla środowiska. Wyniki te potwierdzają możliwość wykorzystania produktów pochodzenia roślinnego oraz produktów z recyklingu chemicznego do otrzymywania mieszanek gumowych.

hardness contain 10 phr of lignin. Addition of lignin to rubber mixtures reduces the abrasion resistance of the prepared materials and reduces the elasticity at reflection. The elasticity of the prepared materials ranges from 51.3 to 45.2% for samples without recycled plasticizer. The introduction of both glycerolate and filler into the rubber mixture resulted in a decrease in reflection elasticity and hardness, which results from the action of glycerolate as a plasticizer on rubber mixtures. The density of prepared materials increases with increasing filler content. Mixtures containing machine oil showed slightly lower density as samples prepared with glycerolate.

#### 4. Summary

In this research two types of natural rubber composites were obtained. One group consists of composites of natural rubber with lignin, the other type of prepared rubber samples contains a variable amount of lignin and 1.5 phr of glycerolate used as a plasticizer.

The analysis of FTIR spectra confirmed that slight differences in the chemical structure of the prepared materials are caused using lignin and glycerolate. The results confirmed that both mechanical and dynamic-mechanical properties of the prepared materials depend on the lignin content. It was also found that materials prepared with recycled plasticizer showed similar mechanical properties to rubber samples prepared with machine oil. This confirmed the possibility of using glycerolate from polyurethane waste as a plasticizer in rubber mixtures.

Analysis of the data showed that the optimal lignin content in the blends is 10 phr, as above this content a deterioration of strength properties of the materials is observed. The plasticizing effect of the glycerolate used, which caused a decrease in breaking strength, reduced hardness and an increase in elongation at break, was shown in this paper.

To sum up, the use of lignin, which is a product of natural origin, and recycled plasticizer made the prepared compositions more environmentally friendly. These results confirm the possibility of using products of plant origin and products from chemical recycling to obtain rubber mixtures.

## Bibliografia/Literature

1. Mahmood N, Yuan Z., Schmidt J, Xu C, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2016, **60**, 317–329.
2. Datta J, Kasprzyk P., *Polym. Eng. Sci.*, 2017, **58** (S1), E14–E35.
3. Yu P., He H., Jia Y., Tian S., Chen J., Jia D., Luo Y., *Polym. Test.*, 2016, **54**, 176–185.
4. Tran C.D., Chen J., Keum J.K., Naskar A.K., *Adv. Funct. Mater.*, 2016, **26** (16), 2677–2685.
5. Błażek K., Parcheta P., Ostaszewska U., Datta J., *Elastomery*, 2018, **22** (2), 109–119.
6. White J.R., De S., *Poradnik Technologia Gumy*, Instytut Przemysłu Gumowego “Stomil”, Piastów 2003.
7. Bahl K., Miyoshi T., Jana S.C., *Polym.*, 2014, **55** (16), 3825–3835.
8. Sadeghi Ghari H., Jalali-Arani A., *Appl. Clay Sci.*, 2016, **119**, 348–357.
9. Huang M., Tunncliffe L.B., Thomas A.G., Busfield J.J.C., *Europ. Polym. J.* 2015, **67**, 232–241.
10. Gupta T., Siddique S., Sharma R.K., Chaudhary S., *Constr. Build. Mater.*, 2018, **179**, 461–467.
11. Dhandapani S., Nayak S.K., Mohanty S., *J. Vinyl Addit. Technol.*, 2015, **22** (4), 529–538.
12. Zedler L., Colom X., Saeb M.R., Formela K., *Compos. Part B Eng.*, 2018, **145**, 182–188.
13. Mattinen M.L., Valle-Delgado J.J., Leskinen T., Anttila T., Riviere G., Sipponen M., Paananen A., Lintinen K., Kostiainen, M., Österberg M., *Enzyme Microb. Technol.*, 2018, **111**, 48–56.
14. Hatakeyama T., Hatakeyama H., *Biopolymers : Lignin, Proteins, Bioactive Nanocomposites*, 2010, **232** (1), 1–63.
15. Meister J.J., *J. Macromol. Sci. Part C*, 2002, **42** (2), 235–289.
16. Espinoza-Acosta J.L., Torres-Chávez P.I., Olmedo-Martínez J.L., Vega-Rios A., Flores-Gallardo S., Zaragoza-Contreras E.A., *J. Energy Chem.*, 2018, **27** (5), 1422–1438.
17. Rogers D., *Lignin-derived thermosetting vinyl ester resins for high performance applications, Theses and Dissertations*, 2015, 563.
18. Naseem A., Tabasum S., Zia K.M., Zuber M., Ali M., Noreen A., *Int. J. Biol. Macromol.*, 2016, **93**, 296–313.
19. Laurichesse S., Avérous L., *Prog. Polym. Sci.*, 2014, **39** (7), 1266–1290.
20. Gregorová A., Košíková B., Moravčík R., *Polym. Deg. Stab.*, 2006, **91** (2), 229–233.
21. Kopczyńska P., Datta J., *Polym. Int.*, 2016, **65** (8), 946–954.
22. Altenhofen da Silva M., Adeodato Vieira M.G., Gomes Maçumoto A.C., Beppu M.M., *Polym. Test.*, 2011, **30** (5), 478–484.
23. Lin Y., Chen Y., Zeng Z., Zhu J., Wei Y., Li F., Liu L., *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 2015, **70**, 35–44.
24. Datta J., Parcheta P., Surówka J., *Ind. Crop. Prod.*, 2017, **95**, 675–685.
25. Datta J., Włoch M., *Macromol. Res.*, 2015, **23** (12), 1–10.
26. Han T., Sophonrat N., Tagami A., Sevastyanova O., Mellin P., Yang W., *Fuel*, 2019, **235**, 1061–1069.
27. Ismail M., Abd El Ghaffar M., Shaffei K., Mohamed N., *Polym. Deg. Stab.*, 1999, **63** (3), 377–383.
28. Bras J., Hassan M.L., Bruzesse C., Hassan E.A., El-Wakil N.A., Dufresne A. *Ind. Crop. Prod.*, 2010, **32** (3), 627–633.
29. Kargarzadeh H., Sheltami R.M., Ahmad I., Abdullah I., Dufresne A., *Polym. (United Kingdom)*, 2015, **71**, 51–59.
30. Azizi Samir M.A.S., Alloin F., Dufresne A., *Biomacromolecules*, 2005, **6** (2), 612–626.
31. Lu J., Wang T., Drzal, L.T., *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 2008, **39** (5), 738–746.
32. Zhong B., Jia Z., Luo Y., Jia D., Liu F., *Polym Test.*, 2017, **58**, 31–39.
33. Datta J., Kosiorek P., Włoch M., *Iran. Polym. J. (English Ed.)*, 2016, **25** (12), 1021–1035.
34. Poompradub S., Ikeda Y., Kokubo Y., Shiono T., *Europ. Polym. J.*, 2008, **44** (12), 4157–4164.