

1
2 **EFFECTO EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE UNA RESINA PINÍFERA**
3 **MODIFICADA BIODEGRADABLE, AL UTILIZARLA COMO**
4 **COMPATIBILIZANTE O ACOPLANTE EN FORMULACIONES**
5 **ELASTOMÉRICAS SIN O CON FIBRA DE AGAVE Y HULE DE**
6 **POLI(ESTIRENO-BUTADIENO). UN PASO HACIA LA FORMULACIÓN DE**
7 **ELASTÓMEROS VERDES**

8
9 EFFECT ON MECHANICAL PROPERTIES OF A BIODEGRADABLE MODIFIED
10 PINE RESIN, WHEN USING IT AS COMPATIBILIZER OR COUPLING AGENT IN
11 ELASTOMERIC FORMULATIONS WITHOUT OR WITH AGAVE FIBER AND
12 POLY(STYRENE-BUTADIENE) RUBBER. ONE STEP TOWARDS GREEN
13 ELASTOMERS FORMULATION
14

15 **Francisco José Aranda-García**¹ <https://orcid.org/0000-0002-3708-9761>, **Mónica Paola**
16 **Rodríguez-Ortiz**² <https://orcid.org/0000-0001-6947-4595>, **Eduardo Mendizábal**³
17 <http://orcid.org/0000-0003-4672-2052>, **Carlos F. Jasso-Gastinel**^{2*} [https://orcid.org/0000-](https://orcid.org/0000-0003-0522-0945)
18 [0003-0522-0945](https://orcid.org/0003-0522-0945).

19 ¹Departamento de Ingenierías, CUCSUR, Universidad de Guadalajara, Autlán de Navarro, Jalisco,
20 México.

21 ²Departamento de Ingeniería Química, CUCEI, Universidad de Guadalajara. Guadalajara, Jalisco,
22 México.

23 ³Departamento de Química, CUCEI, Universidad de Guadalajara. Guadalajara, Jalisco, México.

24 *Autor para correspondencia: carlos.jasso@cucei.udg.mx

25 **Recibido:** Noviembre 16, 2020

26 **Aceptado:** Julio 20, 2021

27 **Posted online:** Julio 21, 2021

28 **RESUMEN**

29 En este trabajo se valora la eficiencia de una resina de pino modificada biodegradable (A-
30 30), al utilizarla como compatibilizante o acoplante para sustituir al resorcinol (que es tóxico
31 y no es biodegradable), comparando las propiedades mecánicas (contra formulaciones
32 preparadas usando el sistema resorcinol-hexametilentetramina (R-HMT) en: a) polímeros
33 elastoméricos reticulados de estireno-butadieno (SBR), y: b) compósitos de SBR reforzados
34 con fibra de agave de desecho. Para la comparación como compatibilizante, aquí se preparan
35 formulaciones equivalentes con A-30 o R-HMT. Para la comparación de los compósitos
36 equivalentes, se varía el agente de acoplamiento (R-HMT o A-30) y la cantidad de azufre
37 como agente de entrecruzamiento (2,5 partes por cien de elastómero (phr), 7,5 phr o 15 phr).
38 En las pruebas de tracción a temperatura ambiente, y el análisis mecanodinámico con
39 barridos de temperatura (de - 70 °C a 40 °C) y frecuencia (de 0,4 Hz a 40 Hz), se obtuvieron
40 incrementos en módulos (hasta un 74 % en módulo de Young) y en capacidad de deformación
41 (hasta 260 %), para los materiales conteniendo el agente A-30, por encima de las
42 formulaciones en las que se usó el resorcinol. El mejor desempeño como compatibilizante o
43 acoplante del A-30, se reflejó también con claridad morfológicamente mediante microscopía
44 electrónica de barrido, al mostrar mayor compacidad en la matriz formulada y mayor cercanía
45 entre fibra y matriz en muestras fracturadas criogénicamente. Se ha demostrado aquí, que el
46 A-30 puede sustituir al par R-HMT con éxito, ya que funciona mejor como agente

47 compatibilizante o acoplante y es biodegradable. Este tipo de agentes tiene un gran potencial
48 para contribuir al desarrollo de elastómeros y compósitos flexibles amigables con el medio
49 ambiente.

50 **Palabras clave:** Agente de acoplamiento, compatibilizante, compósito de SBR/fibra, fibra
51 de agave, resina de pino, resina maleinizada.

52
53

54

ABSTRACT

55 In this work, the effectiveness of a biodegradable modified pine rosin (Amberyl MP-30 (A-
56 30)), is evaluated as compatibilizer or coupling agent to substitute resorcinol (which is toxic
57 and non-biodegradable) in elastomeric formulations. Their mechanical properties are
58 compared vs formulations containing resorcinol-hexamethylenetetramine (R-HMT) in: a)
59 styrene-butadiene elastomers (SBRs), and: b) SBR composites reinforced with discarded
60 agave fibers. For the comparison as compatibilizer, equivalent formulations containing
61 resorcinol or A-30 are prepared. Likewise, for the equivalent composites comparison, the
62 coupling agent (R-HMT or A-30) and sulfur amount as crosslinking agent (2,5 parts per 100
63 rubber (phr), 7,5 phr or 15 parts per 100 phr) are varied. The Tensile tests at room
64 temperature, and the mechanodynamic analysis using sweeps of temperature (from - 70 °C
65 to 40 °C) and frequency (from 0,4 Hz to 40 Hz), allowed the observation of moduli
66 improvements (up to 74 % in Young modulus) and deformation capacity (up to 260 %) for
67 the materials with A-30 over the materials where resorcinol was used. The better performance
68 as compatibilizer or coupling agent of the A-30 was also shown with clarity in the
69 morphological characterization, showing higher compacity in the formulated polymer
70 matrix, and higher closeness between matrix and fibers, comparing with fractured samples
71 using R-HMT. It has been shown here, that formulating rubbers or elastomeric composites
72 with A-30 and HMT, can successfully substitute the R-HMT pair, because it works better as
73 compatibilizer or coupling agent and is biodegradable. Agents of natural origin like this one,
74 have a great potential to contribute to the development of elastomers and flexible composites
75 that are environmentally friendly.

76 **Keywords:** Agave fiber, compatibilizer, coupling agent, maleated rosin, pine resin,
77 SBR/fiber composite.

78
79

INTRODUCCIÓN

80

81 En la producción de artículos industriales, se tiene la necesidad de preparar y/o utilizar
82 productos poliméricos naturales o sintéticos que posean propiedades tales como baja
83 conductividad térmica y/o eléctrica, así como flexibilidad y alta elasticidad (Geethamma *et*
84 *al.* 2005), para usarlos como mangueras, cojines, guantes, sellos, neumáticos, cintas
85 transportadoras o montajes en piezas metálicas entre otros (Zhang *et al.* 2015, Zhou *et al.*
86 2015). Sin embargo, para la elaboración de productos elastoméricos o ahulados es necesario
87 añadir varios aditivos para obtener mezclas homogéneas y reticulantes o vulcanizantes
88 (generalmente azufre por su bajo costo) para impartir estabilidad térmica y elasticidad al
89 producto. Las concentraciones de azufre varían de acuerdo a la elasticidad requerida; por
90 ejemplo, se tienen reportes de hules con elevada elasticidad al utilizar una concentración de
91 azufre de 2,5 phr (Varghese *et al.* 1994, López Manchado y Arroyo 2002), 15 phr (Abd-El-
92 Messieh y Abd-El-Nour 2003), o con 30 phr cuando se requiere obtener productos rígidos
93 como la ebonita (Ciesielski 1999). Además, para mejorar la resistencia a la abrasión, rigidez
94 y resistencia a la intemperie a estos materiales normalmente se les adicionan materiales de
95 refuerzo como el negro de humo o la sílice (Zhou *et al.* 2015).

96 Como agentes de refuerzo en cauchos naturales y sintéticos se ha reportado el uso de fibras
97 lignocelulósicas (Jasso-Gastinel *et al.* 1992, Mohanty *et al.* 2001, López Manchado y Arroyo
98 2002, Jacob *et al.* 2004, Parambath *et al.* 2019) las cuales promueven incrementos en los
99 módulos de tracción, flexión y la estabilidad térmica del hule, ampliándose el rango de sus
100 aplicaciones (Thomas *et al.* 2015, Tian *et al.* 2019). Entre las ventajas del uso de tales fibras,
101 se tienen su abundancia, inocuidad, biodegradabilidad, baja densidad, bajo costo, y valores
102 elevados de los módulos de Young y de la resistencia específica, además de ser renovables
103 (Poletto 2017, Pulido González *et al.* 2014, Thomas *et al.* 2015, Mohanty *et al.* 2001). Entre

104 los usos reportados de los hules reforzados con fibras se encuentran aplicaciones
105 automotrices, empaques, productos de construcción, muebles, bienes de consumo (Meissner
106 y Rzymiski 2013) y montajes en piezas metálicas entre otros (Shahril *et al.* 2017).

107 Una de las fibras naturales de gran potencial para hacer este tipo de materiales es la obtenida
108 como desecho del proceso de elaboración del tequila (*Agave tequilana Var. Azul*), cuya
109 producción sigue en aumento cada año (Consejo Regulador del Tequila 2019).

110 Por la incompatibilidad entre los grupos funcionales de los hules (v.g. SBR) y las fibras,
111 surge la necesidad de usar un agente acoplante, ya que al haber baja adherencia entre ellos,
112 se presenta una separación de fases, lo cual conduce a una fuerte disminución de resistencia
113 a la tracción última, además de la elongación al rompimiento (Liu *et al.* 2014;
114 Pantamanatsopa *et al.* 2014; Lin *et al.* 2016). De hecho, en los materiales compuestos existen
115 zonas donde las cadenas poliméricas del elastómero se encuentran inmovilizadas por los
116 materiales de carga, conociéndose a esta zona como región restringida. Para reducir el área
117 de la zona restringida, se han propuesto tratamientos físicos o químicos de la superficie de
118 las fibras; el tratamiento químico ha demostrado ser útil generalmente para mejorar las
119 propiedades mecánicas para módulo o deformación (Raza *et al.* 2016); sin embargo, pueden
120 ser procesos lentos y encarecer los productos. Por otro lado, la adición de agentes de
121 acoplamiento es un proceso más simple, como es el caso del R-HMT (Geethamma *et al.*
122 1995; Soltani *et al.* 2014).

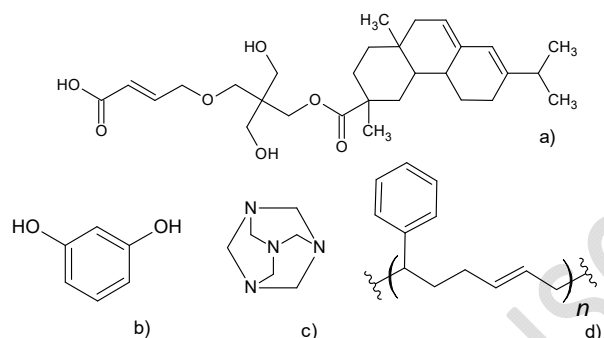
123 En ausencia de carga reforzante, entre los aditivos se utiliza un compatibilizante para obtener
124 mezclas homogéneas y el reticulante que determina la elasticidad y con ello las posibles
125 aplicaciones del elastómero. Los compatibilizantes permiten una mejor interacción entre los
126 componentes del sistema de vulcanización y los acoplantes lo hacen entre el elastómero
127 formulado y el agente de refuerzo, para los compósitos. Sin embargo, los compuestos que se

128 utilizan actualmente como compatibilizantes o acoplantes son contaminantes debido a su
129 difícil degradación y recuperación (por ejemplo, el resorcinol) (Flickinger 1976, Tamura *et*
130 *al.* 2012).

131 El uso del resorcinol en conjunto con otros agentes es muy utilizado para mejorar la adhesión
132 de materiales de refuerzo, ya sean de tipo orgánico o inorgánico en la formulación de hules
133 sintéticos o naturales. Como material compatibilizante el resorcinol tradicionalmente se ha
134 usado en conjunto con formaldehído como látex ((RFL), Seo 1997, De *et al.* 2006, Parambath
135 Kanoth *et al.* 2019) o como en este trabajo con hexametilentetramina ((R-HMT), Dressler
136 1994, Varghese *et al.* 1994, Jacob *et al.* 2006, El-Wakil 2011, Halim *et al.* 2013, Jiang y Gu
137 2020), donde se forma un complejo similar al que se forma con el RFL, el cual genera
138 adhesividad (Lawandy *et al.* 2018, Wisojodharmo *et al.* 2020).

139 Ante tal panorama, en este trabajo se propone el utilizar la resina de pino maleinizada
140 (Amberyl MP-30 (A-30)), como compatibilizante en la formulación del SBR y por otra parte
141 como acoplante entre el SBR y la fibra de agave. La resina de pino también conocida como
142 colofonia, brea o goma rosin, es una mezcla de entre 90 % y 95 % resina de ácido abiético y
143 ácido pimárico; tiene fórmula molecular de $C_{20}H_{30}O_2$ y un peso molecular de 302 g/mol. Es
144 un material sólido cristalino, soluble en solventes orgánicos; gracias a que no es soluble en
145 agua impide la adsorción de ésta, y por otra parte, al no afectar la salud humana (Gallo-
146 Corredor y Sarria-Villa 2013, Quiroz-Carranza y Magaña-Alejandro 2015) se le han
147 encontrado aplicaciones en la industria farmacéutica. En su estructura química contiene un
148 grupo carboxílico, varios anillos cíclicos y dobles enlaces conjugados, los cuales son
149 susceptibles a modificaciones químicas (Sousa *et al.* 2019). La resina pinífera maleinizada
150 se ha utilizado como agente de acoplamiento biodegradable en compósitos de
151 termoplásticos/fibra de agave (Pulido-González *et al.* 2014, Inga-Lafebre *et al.* 2019), o

152 también como compatibilizante entre mezclas de polímeros biodegradables (Inga-Lafebre *et*
153 *al.* 2019). En tal trabajo, la biodegradabilidad de la mezcla poli(ácido láctico) (PLA) y
154 poli(tereftalato-co-adipato de butileno) (PBAT) fue comprobada tanto con brea
155 gliceromaleica (Amberyl MP-15) como pentamaleica (Amberyl MP-30).



156

157 **Figura 1:** Estructuras químicas de los principales componentes para preparar los
158 elastómeros/compósitos: a) resina de pino pentamaleica, b) Resorcinol, c)
159 Hexametilentetramina, d) Elastómero SBR.

160

161 Para la comparación entre los diferentes tipos de agentes compatibilizantes y acoplantes
162 (Figura 1a)-c)), en este trabajo se confrontan las propiedades mecano-estáticas (tracción) y
163 mecanodinámicas (barridos de temperatura y frecuencia), en conjunto con la morfología
164 (microscopía electrónica de barrido) que se obtiene utilizando la resina pentamaleica, con las
165 características obtenidas cuando se utiliza como compatibilizante o acoplante el par R-HMT.
166 Cabe destacar, que aunque en la literatura aparecen algunos trabajos de SBR (Figura 1 d))
167 reforzado con fibras lignocelulósicas, éste es el primer trabajo en el que se presenta el uso de
168 un agente compatibilizante o acoplante de origen natural modificado biodegradable, lo cual
169 representa una contribución al campo de los elastómeros y compósitos elastoméricos, a la
170 vez que como agente de refuerzo se utiliza un material lignocelulósico económico de
171 producción sostenible, por lo que se pretende mostrar que la producción de elastómeros y

172 compósitos elastoméricos más amigables es factible, y muestran potencial para su uso en
173 diversas aplicaciones industriales.

174

175

MATERIALES Y MÉTODOS

176 **Materiales**

177 El agente Amberyl A-30 (resina de pino pentamaleica) aquí utilizado, tiene número de acidez
178 de 15 - 25 mg KOH/g y peso molecular de 504 g/mol (proporcionado por Polímeros
179 Sintéticos S.A. (MEXICO)), y es usado como compatibilizante o acoplante. El agente de
180 referencia utilizado como compatibilizante y acoplante fue el resorcinol con pureza superior
181 al 98,0 % (Sigma -Aldrich) mezclado con la Hexametilentetramina (Hexa) pureza mayor al
182 97 % (Sigma-Aldrich). El Hexa también participa como acelerador en conjunto con el 2-
183 Mercaptobenzotiazol (MBT) (Aldrich), teniendo pureza mayor al 99 %. Como agente de
184 refuerzo celulósico se utilizó fibra de bagazo de agave con una longitud promedio de 6,24
185 mm \pm 2,01 mm y una relación L/D promedio de 21,56, la cual provino como desecho de la
186 industria tequilera de Tequila, Jalisco (México). Como matriz elastomérica se utilizó SBR
187 (Solprene 1507), suministrado por Esponjas ABI S.A. de C.V., Guadalajara México (Figura
188 1d)). Para el sistema de curado se utilizaron como activadores el óxido de zinc al 97,0 %
189 (Aldrich) y ácido esteárico con pureza superior al 95,0 % (Sigma -Aldrich); este último
190 también funcionó como agente dispersante. El azufre con 97,0 % de pureza (Aldrich) se
191 utilizó como agente de vulcanización.

192 **Métodos**

193 **Preparación de muestras**

194 Las formulaciones usadas se presentan en la Tabla 1. El hule SBR se acondicionó durante 5
195 minutos a 30 °C en un mezclador de cilindros Schwabenthan modelo Polymix 80T; después

196 de este tiempo se le añadieron óxido de Zinc y ácido esteárico y se mezclaron con el hule
 197 durante 5 minutos: a continuación se añadió el agente acoplante respectivo, el cual también
 198 se mezcló durante 5 minutos; posteriormente se añadieron los aceleradores ((Hexa) y MBT)
 199 y después de 5 minutos de mezclado se añadió la fibra (sólo para la elaboración de los
 200 compósitos). Para homogeneizar la dispersión de ésta, también se mezcló por 5 minutos con
 201 los ingredientes y finalmente se añadió el azufre y se mezcló por 5 minutos.
 202 Para vulcanizar los elastómeros, éstos fueron termoprensados en un equipo Carver modelo
 203 3895. Las condiciones del termoprensado fueron: temperatura de prensado de 160 °C, tiempo
 204 de prensado 7,5 minutos, presión de trabajo de 22000 kPa; los elastómeros vulcanizados se
 205 retiraron de la prensa cuando la temperatura disminuyó a 120 °C. Cuando éstos alcanzaron
 206 la temperatura ambiente, se utilizó un troquel para obtener las probetas adecuadas para su
 207 caracterización correspondiente.

Tabla 1: Formulaciones de elastómeros y sus compósitos, con 7,5 phr de compatibilizante o agente de acoplamiento.

Clave	Compatibilizante o Acoplante	Fibra, phr	Azufre, phr	SBR, phr	Óxido de Zinc, phr	Ácido esteárico, phr	Hexa, phr	MBT, phr
IA	Amberyl A-30	0	2,5	100	5	2	5	0,2
IB			7,5	100	5	2	5	0,2
IC			15	100	5	2	5	0,2
IA30		30	2,5	100	5	2	5	0,2
IB30			7,5	100	5	2	5	0,2
IC30			15	100	5	2	5	0,2
IIA	R-HMT	0	2,5	100	5	2	5	0,2
IIB			7,5	100	5	2	5	0,2
IIC			15	100	5	2	5	0,2
IIA30		30	2,5	100	5	2	5	0,2
IIB30			7,5	100	5	2	5	0,2
IIC30			15	100	5	2	5	0,2

210
 211

212 **Pruebas mecánicas**

213 Las pruebas de tracción se realizaron en un equipo de pruebas universales United Calibration
214 Corporation 5802 Engineer Drive Testing Machine (modelo SFM-100), de acuerdo a la
215 Norma ASTM-D412-16 (ASTM 2016) a 25 °C (utilizando probetas tipo C), a una velocidad
216 de cruceta de 200 mm/min.

217 Las pruebas mecano-dinámicas se realizaron utilizando un equipo de TA Instruments modelo
218 Q800-0824, con mordaza de cantiléver doble. Se utilizaron probetas rectangulares con
219 dimensiones de 59,7 mm, 12,76 mm y 3,19 mm. Para el barrido de temperatura, se utilizó un
220 rango de temperatura de - 75 °C a 40 °C con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min y
221 una frecuencia de 1 Hz. Las pruebas mecano-dinámicas, también se llevaron a cabo a
222 temperatura ambiente haciendo un barrido de frecuencia de 0,4 Hz a 40 Hz bajo el mismo
223 esquema de configuración de equipo y dimensiones de probetas.

224 **Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

225 Para la caracterización morfológica, en los materiales procesados sin y con fibra, así como
226 con agente acoplante o compatibilizante se hizo fractura criogénica en nitrógeno líquido para
227 evitar cambios o deformaciones morfológicas en las muestras; posteriormente se recubrieron
228 con oro en un pulverizador con vacío para observarlos (transversalmente) en un microscopio
229 marca JEOL (modelo JCM-6000PLUS).

230 **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

231 En los resultados se presentan las pruebas de tracción, pruebas de análisis
232 mecanodinámico (barridos de temperatura y frecuencia), en conjunto con la morfología
233 (microscopía electrónica de barrido). Para comparar los dos sistemas; R-HMT y A30 como
234 compatibilizante y agente acoplante.

235 Con respecto a propiedades mecánicas, en la Figura 2 se muestran las curvas de
236 esfuerzo-deformación para los elastómeros sin y con fibra de agave. En la Figura 2 a) se
237 presentan los elastómeros vulcanizados sin fibra; allí se pueden observar tres zonas en cada
238 curva; en la primera, la pendiente inicial representa el módulo de Young, la cual se
239 incrementa con el contenido de azufre; la segunda zona es una meseta que disminuye en
240 longitud con el contenido de azufre y está relacionada con un desenrollamiento y estiramiento
241 de las cadenas del elastómero y en la tercer zona aparece otra pendiente positiva, la cual
242 vuelve a incrementarse con el contenido de azufre. Se puede también observar que los
243 elastómeros en los que se utilizó el agente A-30 muestran en todos los casos valores mayores
244 de módulo de Young, resistencia a la tracción y deformación, que en los que se utilizó el
245 sistema R-HMT. En la Tabla 2 se muestran los valores del módulo de Young y el porcentaje
246 de deformación, donde se puede observar que se tiene un incremento en el módulo de Young
247 de 74 %, 23 % y 27 % para los elastómeros preparados con A-30, conteniendo 2,5 phr, 7,5
248 phr y 15 phr de azufre respectivamente, con respecto a sus equivalentes preparados con
249 resorcinol. Por otro lado, el incremento en la deformación de los elastómeros preparados con
250 A-30 comparado con los elastómeros conteniendo resorcinol corresponde a 43 %, 260 %, y
251 13 % para los contenidos en azufre de 2,5 phr, 7,5 phr y 15 phr respectivamente. Las
252 diferencias entre resorcinol y el agente A-30 que conducen a mejores resultados
253 comparativos para los materiales elastoméricos con este último, residen en que por un lado
254 la molécula de Amberyl tiene mucho mayor peso molecular, lo cual le da mayor estabilidad
255 y capacidad de interacción/molécula) y por otro es más larga, con lo cual ofrece mayor
256 capacidad de cobertura e interacción con la matriz; esto es, se logra una mejor integración
257 con los ingredientes del material cuando se le aplica un esfuerzo. Ello se fortalece
258 adicionalmente, porque el Amberyl contiene más grupos metilo y anillos en su estructura,

259 que presentan afinidad con las estructuras de butadieno y estireno del elastómero SBR. Todo
260 ello influye para tener un incremento en el módulo de Young y en la capacidad de
261 deformación (comparando con el papel que juega el par R-HMT).

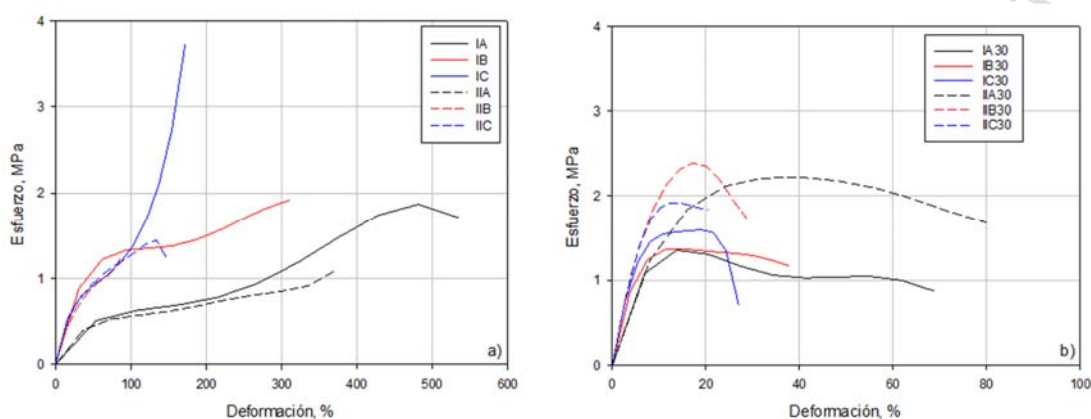
262 Por otro lado, con la adición de 30 phr de fibra de agave, se modifica la forma de las curvas
263 de esfuerzo-deformación comparadas con las muestras sin agente reforzante. Aumentan los
264 módulos y disminuye considerablemente la capacidad de deformación. Sin embargo, la
265 superioridad en desempeño del agente A-30 sobre el resorcinol también se refleja en los
266 valores de módulo y capacidad de deformación (aunque ésta disminuye en ambos tipos de
267 compósitos) de los materiales, tal como se puede ver en la Figura 2 b) y en la Tabla 2. La
268 orientación de las cadenas de elastómero, indicada por el aumento en la pendiente al aumentar
269 la deformación (zona tres en las curvas de Figura 2 a)) ya no se muestra. Se presenta un punto
270 de inflexión con una disminución del esfuerzo al seguir deformándose, que es referido como
271 esfuerzo de cedencia, que es característico de los hules reforzados con fibras (Wang *et al.*
272 2011); dicho punto indica la terminación del comportamiento elástico del material y el inicio
273 de deformación permanente, iniciándose una separación en la interfaz entre la fibra de agave
274 y la matriz de hule. Puede observarse que el punto de cedencia está influido por el tipo de
275 agente de acoplamiento y que el contenido de azufre influye en la deformación última. Para
276 el caso de los sistemas elastoméricos con carga de negro de humo, el fenómeno de cedencia
277 a baja deformación, se ha reportado que está relacionado con la descomposición de los
278 agregados (Suzuki *et al.* 2002).

279 Después del límite elástico en la Figura 2 b), el efecto de refuerzo de la fibra de agave
280 básicamente desaparece y la resistencia y deformación remanente se deberá
281 fundamentalmente al material elastomérico (Wang *et al.* 2011).

282 Por otra parte, se obtienen mayores valores del módulo de Young y de la deformación de los
283 compósitos en los que se utilizó A-30 comparando con los materiales que contienen R-HMT,
284 como se puede observar en la Tabla 2. Entre ellos, el módulo que resalta es el de la
285 formulación con menor cantidad de azufre; el incremento es de un 38 % cuando se usa el A-
286 30 comparado con la formulación con R-HMT. Al haber un alto contenido de fibra e
287 incrementar el grado de reticulación con el contenido de azufre, se observa que el módulo de
288 Young se incrementa y la deformación disminuye. Esto es debido a que las cadenas
289 poliméricas pueden moverse menos. Suzuki *et al.* (2002), han sugerido que las moléculas
290 poliméricas pierden su esencia como elastómero y se comportan como un relleno flexible en
291 términos de propiedades de tracción-deformación al estar entre fibras. No obstante, tanto la
292 mayor longitud molecular como la cantidad de grupos funcionales (oxihidrido y éster)
293 presentes en el A-30, permiten establecer mayor cantidad de puentes de hidrógeno con los
294 grupos OH de la fibra de agave. Lo anterior permite explicar el por qué los materiales en los
295 que se utilizó el Amberyl, presentan mayor módulo y mayor deformación que los
296 equivalentes preparados con R-HMT (Tabla 2).

297 El efecto del peso molecular del agente acoplante en las propiedades mecánicas, también se
298 ha reportado utilizando polietilenos maleinizados (MAPE) como agentes de acoplamiento de
299 fibra de pulpa de madera. La resistencia a la tracción se incrementó al aumentar el peso
300 molecular del MAPE (Lu *et al.* 2005). Con respecto a la disminución de la capacidad de
301 deformación al estar presente la fibra, se ha determinado que al aumentar el contenido de
302 fibra celulósica puede disminuir la deformación en SBR hasta en un 75 %, cuando se utiliza
303 un 15 % de fibra (Raza *et al.* 2016), o en hule de llanta con sisal, disminuir la deformación a
304 un 45 % con 20 % de fibra (Martins y Mattoso 2004). De manera similar, con el mismo tipo
305 de hule y fibra corta de desecho de llanta reciclada, la deformación bajó a 50 % con 15 % de

306 fibra (Zhang *et al.* 2007). Resultados similares usando hule nitrílico con fibra de polvo de
 307 piña fueron reportados hace pocos años, habiéndose determinado que de 400 % de
 308 deformación sin fibra, con 20 % y el 30 % de fibra, su capacidad de deformación disminuyó
 309 a aproximadamente 35 % con el primero y 25 % con la mayor cantidad de fibra (Wisittanawat
 310 *et al.* 2014).



311 **Figura 2:** Comportamiento de esfuerzo-deformación de los materiales elastoméricos y
 312 compósitos de SBR a 25°C, con diferentes contenidos de azufre: a) 0 phr de fibra de agave,
 313 b) 30 phr de fibra de agave.
 314 Nota: Para código de materiales, ver Tabla 1.

315 Nota: Para código de materiales, ver Tabla 1.

316

317 **Tabla 2:** Propiedades mecánicas de los diferentes materiales elastoméricos de SBR y
 318 sus compósitos.

Contenido de material		Módulo de Young, MPa		% de deformación		% de incremento de A30 sobre R-HMT	
Fibra, phr	Azufre, phr	R-HMT	A-30	R-HMT	A-30	Módulo de Young	% de deformación
0	2,5	2,4 ± 0,05	4,1 ± 0,51	373,5 ± 19,7	535,7 ± 115	74,15	43,43
	7,5	3,6 ± 0,13	4,5 ± 0,30	86,2 ± 14,8	310,5 ± 18,2	23,08	260,21
	15	4,7 ± 0,18	5,9 ± 0,44	149,1 ± 14,7	167,9 ± 14,4	26,82	12,61
30	2,5	17,2 ± 1,31	23,8 ± 2,1	77,7 ± 14,4	68,8 ± 20,1	38,02	- 11,45
	7,5	24,9 ± 1,79	26,7 ± 2,9	29,8 ± 2,4	38,1 ± 7,6	7,48	27,85
	15	26,6 ± 1,28	28,0 ± 1,1	21,6 ± 3,7	27,0 ± 4,1	5,50	25,00

319

320 Con respecto a las propiedades mecano-dinámicas, en la Figura 3 se muestra el módulo de
 321 almacenamiento (E') como función de la temperatura, para los materiales preparados sin fibra

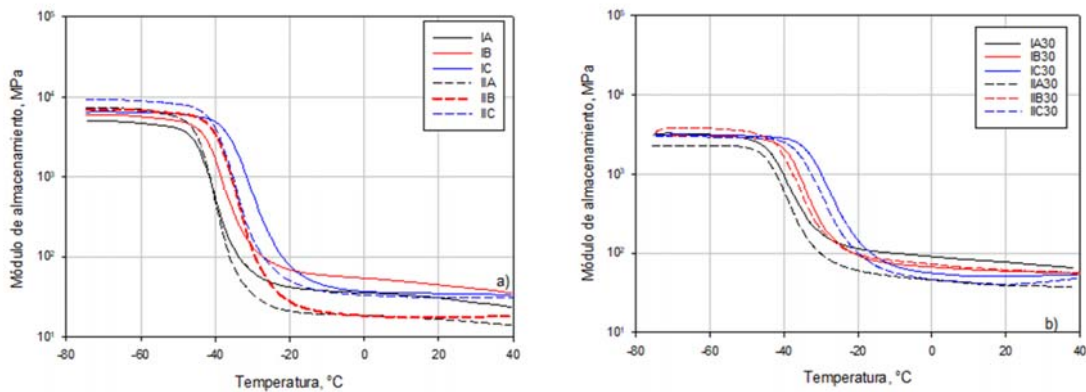
322 (Figura 3a) y con fibra (Figura 3b). Allí se puede observar, que para E' a temperaturas
323 menores a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, los materiales sin fibra de agave muestran valores entre 5000 MPa y 10000
324 MPa mientras que al contener fibra los valores están entre 2000 MPa y 4000 MPa. Ello indica
325 que cuando los materiales están por debajo de la temperatura de transición vítrea, los
326 materiales “homogéneos” (sin fibra), tienen mayor capacidad de almacenar energía que los
327 heterogéneos (con fibra). En la meseta a baja temperatura, los materiales son rígidos con
328 comportamiento tipo vítreo (rango térmico sin utilidad como elastómeros); en ausencia de
329 fibra las cadenas de hule pueden compactarse más que la del agente A-30, y por ello presentan
330 mayor E' que los materiales equivalentes con dicho agente. El mayor contenido de azufre
331 también influye en un mayor valor de E' . Sin embargo, con la presencia de fibra, el efecto de
332 compactación a baja temperatura se disminuye por la interferencia física de dichas fibras
333 (material heterogéneo), obteniéndose un menor valor de E' en tales materiales. A
334 temperaturas entre $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ se tiene una fuerte caída de E' que representa la
335 temperatura de transición vítrea (T_g) de la matriz, la cual es mayor para los materiales con
336 mayor cantidad de reticulante; la mayor capacidad de interacción del agente A-30 se
337 manifiesta promoviendo que la caída de E' se presente a mayor temperatura en los materiales
338 con A-30 que con R-HMT (tanto sin como con fibra). Siguiendo luego la trayectoria de las
339 curvas, se presentan las mesetas ahuladas correspondientes (zona térmica de aplicación como
340 compósitos a base de elastómero) y se puede observar para los materiales sin fibra de agave
341 a temperaturas entre $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, que el E' está en el rango de 10 MPa a los 50 MPa
342 mientras que para los materiales reforzados con fibra se encuentra entre los 40 MPa y 100
343 MPa.

344 En general se puede apreciar para las diferentes formulaciones, que los hules en los que se
345 utilizó la resina pinífera esterificada como agente compatibilizante presentan un mayor E' a

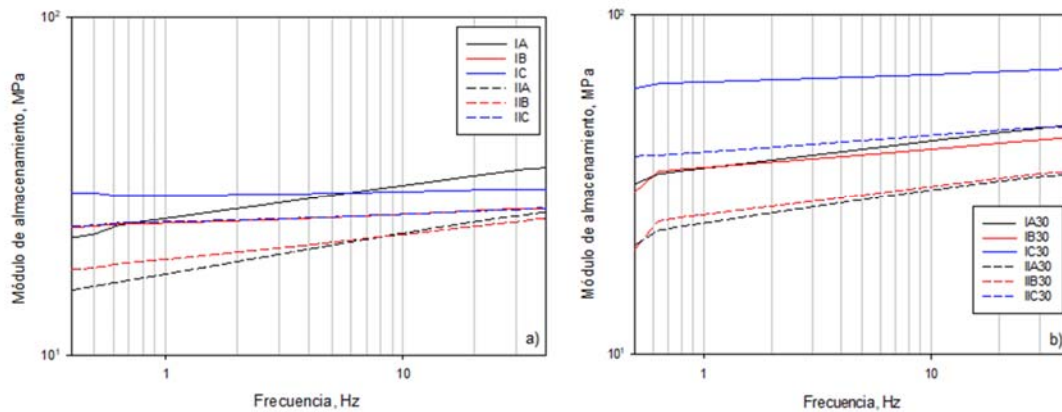
346 temperaturas mayores a 0 °C, comparados con los materiales equivalentes en los que se
347 utilizó R-HMT. Además, para los materiales sin reforzar, se puede observar en la meseta de
348 comportamiento ahulado, que al aumentar la temperatura, las líneas se van juntando a partir
349 de 0 °C. Algo similar ocurre en los materiales con fibra. En tales circunstancias, el orden de
350 acomodo de los valores de E', ya no se mantiene con respecto a la cantidad de reticulante en
351 ambas series. Un hecho a resaltar utilizando el agente A-30 con fibra, es que el mayor valor
352 de E' corresponde al material con la menor cantidad de azufre. Ello puede indicar que al
353 aumentar la temperatura y con ello la movilidad molecular, si hay buena interacción entre los
354 componentes, la capacidad de alineación es mayor para las cadenas con menor cantidad de
355 reticulante, provocando un incremento en el módulo que no se presenta marcadamente por
356 alineamiento si aumenta la reticulación. Ante tal situación, se puede tener una mejor
357 respuesta para bajos valores de módulo, haciendo la medición a temperatura constante con
358 un barrido de frecuencia para validar comportamientos.

359 Dicha prueba se muestra en la Figura 4, donde puede observarse que las curvas a baja
360 frecuencia están claramente separadas, y que a frecuencia de 1 Hz (que es la que se usa con
361 el barrido de temperatura) puede notarse para los materiales sin fibra y con fibra, que con R-
362 HMT sí mantienen el orden de que a mayor reticulación, se presenta mayor E'; de igual
363 forma, para el uso del agente A-30 los materiales con mayor módulo son los que tienen mayor
364 cantidad de reticulante, mientras que con 2,5 phr y 7,5 phr de azufre, los valores son
365 prácticamente iguales. Nuevamente para materiales equivalentes, los materiales con el agente
366 A-30 superan a los preparados con R-HMT (en un 46 %, 28 % o 19 % para contenidos de
367 2,5 phr, 7,5 phr o 15 phr de azufre respectivamente). Lo que también puede verse, es que al
368 aumentar la frecuencia, los materiales presentan un incremento en E'. Sin embargo, la
369 pendiente positiva es mayor para las líneas con menor cantidad de reticulante. Ello significa

370 que el incremento en E' para los materiales, no sólo se debe a que al aumentar la frecuencia
371 disminuye el tiempo de relajación entre ciclo y ciclo de aplicación de esfuerzo (esto es, la
372 relajación de esfuerzos hace que el módulo se mantenga en bajo valor), sino que también
373 indica que con menor cantidad de reticulante, las cadenas pueden alinearse más,
374 promoviendo un mayor incremento en el módulo. Ello puede notarse para los compósitos
375 ahulados tanto sin fibra como con fibra, aunque el valor de la pendiente positiva es menor
376 con la presencia de fibra porque la capacidad de alineación molecular es menor.



377 **Figura 3:** Módulo de almacenamiento de materiales elastoméricos y compósitos de SBR
378 como función de la temperatura, para diferentes contenidos de azufre: a) 0 phr de fibra de
379 agave, b) 30 phr de fibra de agave. Nota: Para código de materiales, ver Tabla 1.



380 **Figura 4:** Módulo de almacenamiento a 30 °C de materiales elastoméricos y compósitos de
381 SBR como función de la frecuencia, para diferentes contenidos de azufre: a) 0 phr de fibra
382 de agave, b) 30 phr de fibra de agave. Nota: Para código de materiales, ver Tabla 1.
383

384 En la Figura 5, se muestra el módulo de pérdida (E'') como función de la temperatura,
 385 mientras que en la Tabla 3 se muestran las T_g s representadas por el valor máximo de E'' del
 386 pico correspondiente. En la Figura 5 a) se puede observar que la T_g se recorre a la derecha al
 387 incrementar el contenido de azufre, debido al mayor entrecruzamiento de las moléculas del
 388 hule; lo cual se presenta también con presencia de fibra (Figura 5 b)). Los valores de T_g para
 389 los materiales equivalentes, son ligeramente mayores para los que contienen el agente A-30,
 390 lo cual concuerda con los valores de la caída correspondiente de E' debido a su mayor
 391 capacidad de interacción tanto sin como con fibra.

392 **Tabla 3:** Módulo de almacenamiento a 30°C obtenidos de la Figura 4 y T_g de los
 393 materiales de SBR sin fibra y de los compósitos.

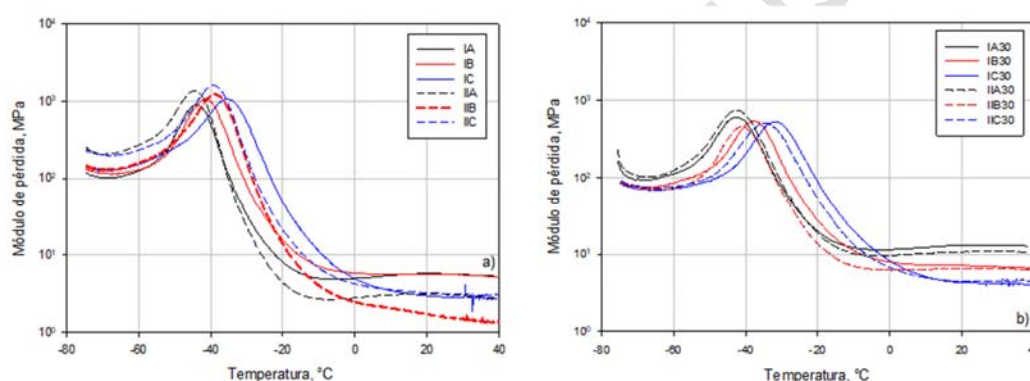
Contenido de material		E' MPa		% de incremento	T _g ,* °C	
Fibra, phr	Azufre, phr	R-HMT	A-30		E''	
					R-HMT	A-30
0	2,5	17,30	25,22	45,74	- 44,2	- 44,2
	7,5	19,11	44,46	28,01	- 38,61	- 41,15
	15	24,66	29,47	19,54	- 39,37	- 35,57
30	2,5	24,19	36,53	51,03	- 42,42	- 42,7
	7,5	25,62	35,34	37,96	- 40,64	- 37,35
	15	39,30	63,34	61,17	- 34,57	- 31,77

*Valor tomado del pico de E'' de la Figura 5.

394 Por otra parte, con la adición de la fibra natural puede verse que disminuye el rango de valores
 395 pico del módulo correspondiente y con ello la capacidad de disipación energética del
 396 material. El área bajo la curva entre - 60 °C y 30 °C baja en un 46,5 % en promedio, de sin
 397 fibra a con fibra. Dicha disminución se debe primordialmente a que el caucho sin fibra es
 398 muy flexible (con alta capacidad de disipación energética), pero con la presencia de fibra
 399 generando el compósito, se introduce algo de rigidez y cristalinidad por el elevado porcentaje
 400 de celulosa en la fibra de agave (Pérez-Fonseca 2014); adicionalmente, la fibra dificulta la

401 movilidad de las moléculas de hule disminuyendo la capacidad de amortiguación del
402 material.

403 En la Tabla 3 se muestran las temperaturas de transición vítrea (T_g) de los diferentes
404 materiales. Se puede observar que la T_g se incrementa con el contenido de azufre para todos
405 los casos. Además, se puede ver que los elastómeros con agente A-30 presentan la misma T_g
406 o mayor que en los que utilizó el resorcinol y se muestra que la T_g es mayor para los hules
407 reforzados con fibra de agave que sin ella. Tanto la adición de azufre como de fibra logran
408 impedir el movimiento segmental de las moléculas del hule; por otra parte, la mayor
409 capacidad de interacción del agente A-30 queda manifiesta.

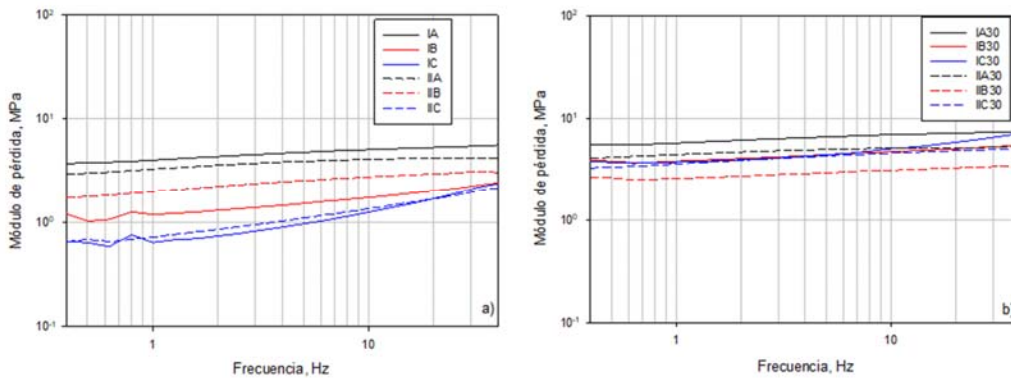


410 **Figura 5:** Módulo de pérdida de materiales elastoméricos y compósitos de SBR como
411 función de la temperatura, con diferentes contenidos de azufre: a) 0 phr de fibra de agave,
412 b) 30 phr de fibra de agave. Nota: Para código de materiales, ver Tabla 1.

413

414 En la Figura 6 se muestra la variación del módulo de pérdida con respecto a la frecuencia.
415 Allí se puede observar, que para un incremento de ésta, tanto sin fibra como con ella, aumenta
416 el E'' del material correspondiente. Se puede notar para los hules sin fibra (Figura 6 a)), que
417 los materiales con menor cantidad de reticulante tienen mayor módulo, mostrando mayor
418 capacidad de disipación energética. Por otra parte, en los compósitos (Figura 6 b)) se puede
419 apreciar al aumentar la frecuencia, que la pendiente positiva es menor que para los materiales

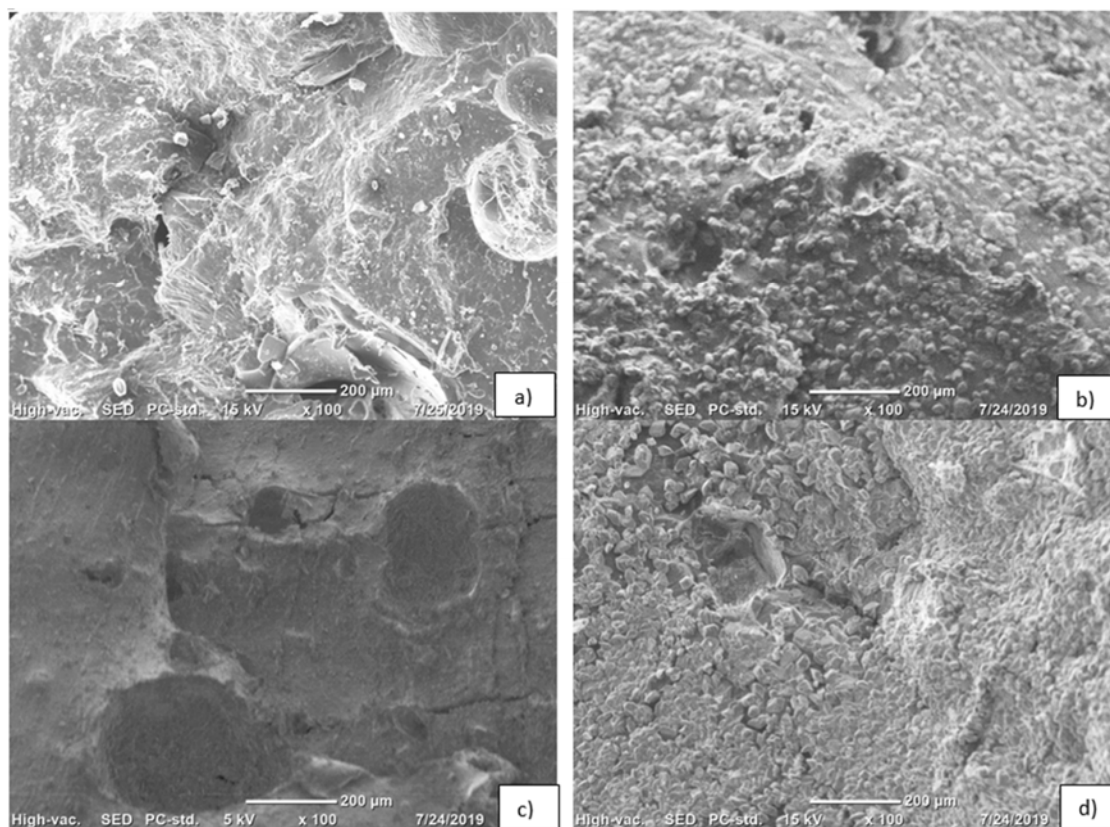
420 equivalentes sin fibra, indicando que las fibras largas disminuyen la movilidad de las
421 moléculas del hule.



422 **Figura 6:** Módulo de pérdida a 30 °C como función de la frecuencia para materiales
423 elastoméricos y compósitos de SBR para diferentes contenidos de azufre: a) 0 phr de fibra de
424 agave, b) 30 phr de fibra de agave. Nota: Para código de materiales, ver Tabla 1.
425
426

427 En la Figura 7 se muestran las imágenes de los materiales tomadas con un microscopio
428 electrónico de barrido a 100X. Las imágenes 7 a)-b) representan la matriz de SBR con el
429 agente A-30 conteniendo 2,5 phr y 15 phr de azufre respectivamente. En las imágenes 7 c)-
430 d), se muestran los materiales equivalentes utilizando resorcinol como acoplante. En dichas
431 figuras, se puede observar para ambos agentes de acoplamiento que la compacidad (referida
432 a tener menos huecos en la masa) y rugosidad se incrementan con el contenido de azufre,
433 siendo más significativas las diferencias con el agente A-30 que con R-HMT. Ello puede ser
434 indicativo de una mayor interacción entre el agente acoplante y la matriz, que luego tiene un
435 efecto en las propiedades mecánicas.

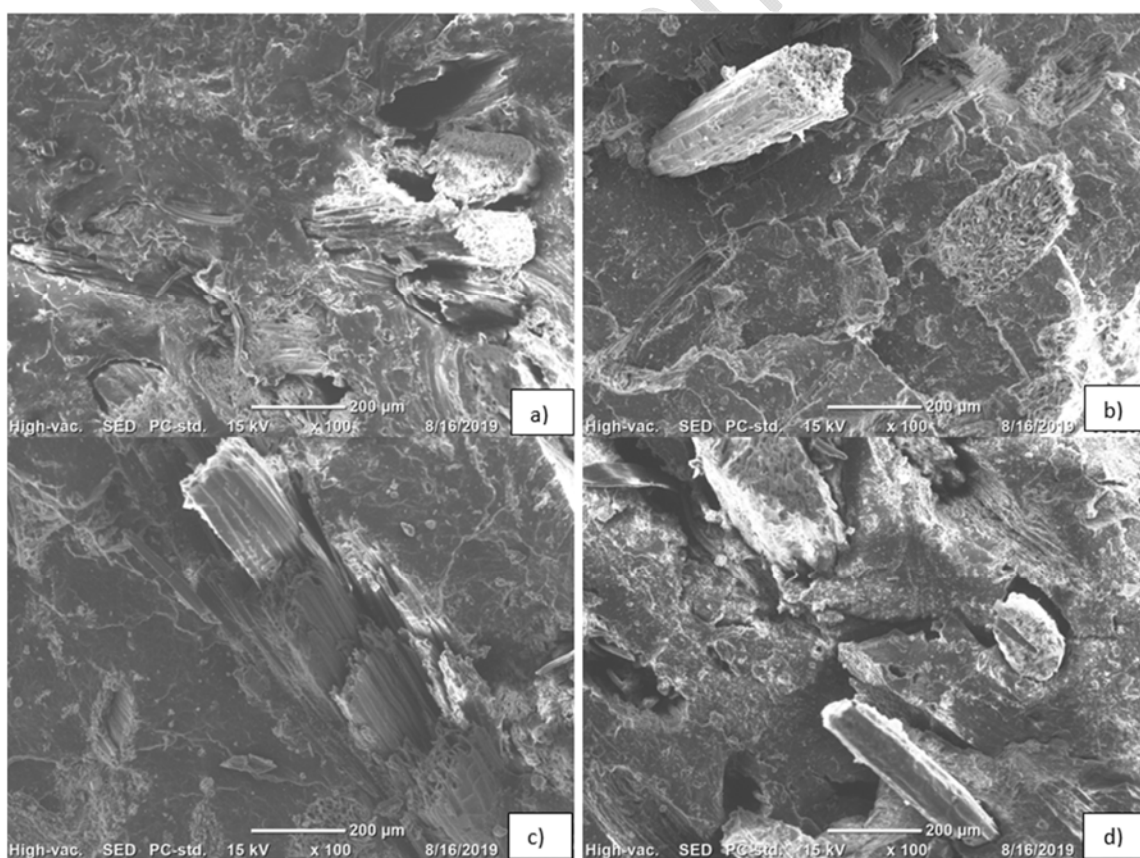
436



437
438 **Figura 7:** Micrografías de elastómeros de SBR sin fibra. Agente de acoplamiento: A-30 para
439 a) y b); R-HMT para c) y d). Contenido de azufre en phr: 2,5 para a) y c), 15 para b) y d).
440

441 Las imágenes de los materiales con fibra de agave fueron tomadas utilizando muestras
442 fracturadas criogénicamente (para no afectar las muestras al romperlas), para poder observar
443 la diferencia en poder acoplante entre el agente A-30 y el R-HMT. Con respecto a la Figura
444 8, en las imágenes 8 a)-d) se puede notar lo siguiente: con bajo contenido de azufre (2,5 phr);
445 la superficie del SBR sigue siendo menos rugosa con ambos agentes compatibilizantes (8 a)
446 con agente A-30 y 8 c) con R-HMT)), que con contenidos elevados de azufre (8 b)) con
447 agente A-30 y 8 d) con R-HMT). Igualmente puede notarse que sí existe capacidad de
448 acoplamiento con ambos tipos de agentes, ya que con bajo contenido de azufre la rotura de
449 fibras es de tipo longitudinal, lo cual indica que éstas presentan resistencia a la separación de
450 la matriz (Figuras 8 a) y 8 c)), a la vez que se muestra cierta capacidad de deformación,

451 mientras que la fractura de las fibras es prácticamente perpendicular al tener un elevado
452 contenido de azufre (Figuras 8 b) y 8 d)). Además, es importante resaltar que tanto con bajo
453 como con alto contenido de azufre, en la interfase fibra-matriz puede notarse una mayor
454 separación en las muestras con R-HMT que en sus equivalentes con fibra de agave. Tal
455 diferencia es relevante porque permite observar la mayor capacidad como acoplante del
456 agente A-30 al generar una mayor compactación logrando disminuir la separación entre fibra
457 y matriz, lo cual redonda en una mayor resistencia mecánica (mostrando mayor dificultad de
458 separación al aumentar la deformación). Las fotografías confirman entonces, la mayor
459 capacidad de interacción que este agente ofrece como compatibilizante y acoplante en los
460 respectivos materiales.



461
462 **Figura 8:** Micrografías de compósitos de SBR con 30 phr de fibra de agave. Agente de
463 acoplamiento: A-30 para a) y b); R-HMT para c) y d). Contenido de azufre en phr: 2,5 para
464 a) y c), 15 para b) y d).

CONCLUSIONES

465

466 Los resultados obtenidos en propiedades mecano-estáticas y mecano-dinámicas muestran
467 que los valores medidos son mejores al utilizar una resina pinífera modificada en lugar de R-
468 HMT, tanto en un compósito con fibra de agave y hule de SBR, como en la formulación sin
469 fibra. Ello demuestra que sí es factible y conveniente elaborar elastómeros utilizando la resina
470 pinífera esterificada ya sea sin reforzante o como compósitos reforzados con fibra de agave
471 (lo cual también puede ser posible con otras fibras celulósicas). Así entonces, el uso de
472 ingredientes verdes para sustituir elementos tóxicos y/o contaminantes (aquí el agente A-30
473 en lugar de R-HMT) permite hacer formulaciones y compósitos que sean más amigables con
474 el medio ambiente, manteniendo buenas propiedades mecánicas o incluso incrementarlas.

475 Como aportación para el mejoramiento de este tipo de materiales, se demostró que con los
476 elastómeros puros preparados usando la resina de pino maleinizada, los módulos de Young
477 y de almacenamiento, además de la capacidad de deformación y de disipación energética son
478 considerablemente mayores que los preparados con R-HMT. Dicha superioridad se sostuvo
479 al incluir la fibra de agave, aunque la diferencia en propiedades disminuyó con la presencia
480 de la fibra que fue usada en ambos tipos de compósitos.

481 Para los materiales con la mayor capacidad elastomérica (usando la menor cantidad de
482 reticulante), tanto sin fibra como con fibra de agave, se pueden preparar formulaciones para
483 aplicaciones que requieran de elevada tenacidad.

484 La superioridad como acoplante del agente A-30 con respecto al R-HMT, se pudo reflejar
485 con claridad morfológicamente por presentar mayor compacidad en la matriz y mayor
486 cercanía entre fibra y matriz en muestras fracturadas.

487

488

489

REFERENCIAS

- 490 **Abd-El-Messieh, S.L.; Abd-El-Nour, K.N. 2003.** Effect of curing time and sulfur content
491 on the dielectric relaxation of styrene butadiene rubber. *J Appl Polym Sci* 88(7): 1613–1621.
492 <https://doi.org/10.1002/app.11686>
- 493 **ASTM International. 2016.** ASTM-D412-16: *Standard Test Methods for Vulcanized*
494 *Rubber and Thermoplastic Elastomers—Tension*. West Conshohocken, PA, USA.
495 <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D412-16>
- 496 **Ciesielski, A. 1999.** *An introduction to rubber technology* (1st ed.). Rapra Technology
497 Limited. Shrewsbury, Shropshire, Great Britain.
- 498 **Consejo Regulador del Tequila. 2019.** Reporte 2019
499 <https://www.crt.org.mx/EstadisticasCRTweb/>
- 500 **Debasish, D.; Debapriya, D.; Adhikari, B. 2006.** Curing characteristics and mechanical
501 properties of alkali-treated grass-fiber-filled natural rubber composites and effects of bonding
502 agent. *J Appl Polym Sci* 101(5): 3151–3160. <https://doi.org/10.1002/app.23305>
- 503 **Dressler H. 1994.** The Use of Resorcinol in Rubber Compositions. In *Resorcinol. Topics in*
504 *Applied Chemistry*. Springer, Boston, MA., USA. [https://doi.org/10.1007/978-1-4899-0999-](https://doi.org/10.1007/978-1-4899-0999-2_4)
505 [2_4](https://doi.org/10.1007/978-1-4899-0999-2_4)
- 506 **El-Wakil, A.A. 2011.** Enhancement of adhesion between EPDM and polyester fabric by
507 using natural rubber modified by maleic anhydride. *Int J Polym Sci* 2011: 1–5.
508 <https://doi.org/10.1155/2011/591948>
- 509 **Flickinger, C.W. 1976.** The benzenediols: catechol, resorcinol and hydroquinone—a review
510 of the industrial toxicology and current industrial exposure limits. *Am Ind Hyg Assoc J*
511 37(10): 596-606. <https://doi.org/10.1080/0002889768507526>
- 512 **Gallo-Corredor, J.A.; Sarria-Villa, R. 2013.** Obtención de colofonia y trementina a partir

- 513 de resina de pino de la especie patula y posterior evaluación de los parámetros de calidad. *J*
514 *Ciencia Ing* 5(1): 88–91. <https://jci.uniautonoma.edu.co/2013/2013-13.pdf>
- 515 **Geethamma, V.G.; Joseph, R.; Thomas, S. 1995.** Short coir fiber-reinforced natural rubber
516 composites: Effects of fiber length, orientation, and alkali treatment. *J Appl Polym Sci* 55(4):
517 583–594. <https://doi.org/10.1002/app.1995.070550405>
- 518 **Geethamma, V.G.; Kalaprasad, G.; Groeninckx, G.; Thomas, S. 2005.** Dynamic
519 mechanical behavior of short coir fiber reinforced natural rubber composites. *Compos Part*
520 *A Appl Sci Manuf* 36(11): 1499–1506. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.03.004>
- 521 **Halim, S.F.; Lawandy, S.N.; Nour, M.A. 2013.** Effect of in situ bonding system and surface
522 modification of montmorillonite on the properties of butyl rubber/montmorillonite
523 composites. *Polym Compos* 34(9): 1559–1565. <https://doi.org/10.1002/pc.22573>
- 524 **Inga-Lafebre, J.; Pulido-González, H.; González-Núñez, R.; Hernández-Hernández,**
525 **M.E.; Rabelero-Velasco, M.; Aranda-García, F.J.; Jasso-Gastinel, C.F. 2019.** The
526 Multirole of Modified Natural Gums for Multicomponent Polymers: As Coupling Agents for
527 Polymers Reinforced With Cellulosic Fibers or Compatibilizers for Biodegradable Polymer
528 Blends. *Quim Nova* 42(3): 296–304. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170333>
- 529 **Jacob, M.; Francis, B.; Thomas, S.; Varughese, K.T. 2006.** Dynamical mechanical
530 analysis of sisal/oil palm hybrid fiber-reinforced natural rubber composites. *Polym Compos*
531 27(6): 671–680. <https://doi.org/10.1002/pc.20250>
- 532 **Jacob, M.; Thomas, S.; Varughese, K.T. 2004.** Mechanical properties of sisal/oil palm
533 hybrid fiber reinforced natural rubber composites. *Compos Sci Technol* 64(7–8): 955–965.
534 [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00261-6](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00261-6)
- 535 **Jasso-Gastinel, C.F.; Lopez-Carrillo, P.; Mendizabal-Mijares, E. 1992.** Mechanical and
536 rheological properties of poly(butadiene-acrylonitrile) rubber compounds reinforced with

- 537 cellulosic material. *Polym Eng Sci* 32(6): 443–447. <https://doi.org/10.1002/pen.760320610>
- 538 **Jiang, W.; Gu, J. 2020.** Nanocrystalline cellulose isolated from different renewable sources
539 to fabricate natural rubber composites with outstanding mechanical properties. *Cellulose* 27:
540 5801-5813. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03209-3>
- 541 **Lawandy, S.N.; Moustafa, H.; Zahran, M.A., Rabee, M. 2018.** Effect of bio-alkyd resin
542 oil content and viscosity on the adhesion of EPDM to polyester fabric. *J Adhes Sci Technol*
543 32(3): 302-316. <https://doi.org/10.1080/01694243.2017.1354668>
- 544 **Lin, Y.; Liu, S.; Peng, J.; Liu, L. 2016.** The filler – rubber interface and reinforcement in
545 styrene butadiene rubber composites with graphene / silica hybrids : A quantitative
546 correlation with the constrained region. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 86: 19–30.
547 <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.03.029>
- 548 **Liu, X.; Zhao, S.; Zhang, X.; Li, X.; Bai, Y. 2014.** Preparation, structure, and properties of
549 solution-polymerized styrene-butadiene rubber with functionalized end-groups and its silica-
550 filled composites. *Polymer* 55(8): 1964–1976.
551 <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.02.067>
- 552 **López-Manchado, M.A.; Arroyo, M. 2002.** Short fibers as reinforcement of rubber
553 compounds. *Polym Compos* 23(4): 666–673. <https://doi.org/10.1002/pc.10466>
- 554 **Lu, J.Z.; Wu, Q.; Negulescu, I.I. 2005.** Wood-fiber/high-density-polyethylene composites:
555 Coupling agent performance. *J Appl Polym Sci* 96(1): 93–102.
556 <https://doi.org/10.1002/app.21410>
- 557 **Martins, M.A.; Mattoso, L.H.C. 2004.** Short sisal fiber-reinforced tire rubber composites:
558 Dynamical and mechanical properties. *J Appl Polym Sci* 91(1): 670–677.
559 <https://doi.org/10.1002/app.13210>
- 560 **Meissner, N.; Rzymiski, W.M. 2013.** Use of short fibers as a filler in rubber compounds.

- 561 *Autex Res J* 13(2): 40–43. <https://doi.org/10.2478/v10304-012-0025-5>
- 562 **Mohanty, A.K.; Misra, M.; Drzal, L.T. 2001.** Surface modifications of natural fibers and
563 performance of the resulting biocomposites: An overview. *Compos Interfaces* 8(5): 313–343.
564 <https://doi.org/10.1163/156855401753255422>
- 565 **Pantamanatsopa, P.; Ariyawiriyanan, W.; Meekeaw, T.; Suthamyong, R.; Arrub, K.;**
566 **Hamada, H. 2014.** Effect of modified jute fiber on mechanical properties of Green rubber
567 composite. *Energy Procedia* 56: 641–647. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.07.203>
- 568 **Parambath Kanoth, B.; Thomas, T.; Joseph, J.M.; Narayanankutty, S.K. 2019.**
569 Restructuring of coir to microfibers for enhanced reinforcement in natural rubber. *Polym*
570 *Compos* 40(1): 414–423. <https://doi.org/10.1002/pc.24667>
- 571 **Pérez-Fonseca, A.A.; Robledo-Ortíz, J.R.; Ramirez-Arreola, D.E.; Ortega-Gudiño, P.;**
572 **Rodrigue, D.; González-Núñez, R. 2014.** Effect of hybridization on the physical and
573 mechanical properties of high density polyethylene–(pine/agave) composites. *Mater Des* 64:
574 35-43. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.07.025>
- 575 **Poletto, M. 2017.** Polypropylene-based wood-plastic composites: Effect of using a coupling
576 agent derived from a renewable resource. *Maderas-Cienc Tecnol* 19(3): 265–272.
577 <https://doi.org/10.4067/S0718-221X2017005000022>
- 578 **Pulido-González, H.; Hernandez, E.; Rabelero Velasco, M.; Sanjuan Raygoza, R.J.;**
579 **Jasso-Gastinel, C.F. 2014.** Valoración mecanotérmica de una resina biodegradable como
580 agente de acoplamiento de materiales compuestos celulósicos/polímero hidrofóbico.
581 *Maderas-Cienc Tecnol* 16(4): 463–486. [https://doi.org/10.4067/S0718-](https://doi.org/10.4067/S0718-221X2014005000038)
582 [221X2014005000038](https://doi.org/10.4067/S0718-221X2014005000038)
- 583 **Quiroz-Carranza, J.A.; Magaña-Alejandro, M.A. 2015.** Natural resins of Mexican plant
584 species: Current and potential end-uses. *Madera y Bosques* 21(3): 171–183.

- 585 <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=61743002013>
- 586 **Raza, M.A.; Ashraf, M.A.; Westwood, A.V.K.; Jamil, T.; Ahmad, R.; Inam, A.; Deen,**
587 **K.M. 2016.** Maleated high oleic sunflower oil-treated cellulose fiber-based styrene butadiene
588 rubber composites. *Polym Compos* 37(4): 1113–1121. <https://doi.org/10.1002/pc.23273>
- 589 **Seo, G. 1997.** Stabilizing the adhesion interphase between rubber compounds and brass film
590 by the addition of resorcinol formaldehyde resin to the rubber. *J Adhes Sci Technol* 11(11):
591 1433–1445. <https://doi.org/10.1163/156856197X00228>
- 592 **Shahril, D.A.; Azammi, A.M.N.; Zulfadli, S.M. 2017.** Reinforcement of kenaf fiber in
593 natural rubber composite for automotive engine rubber mounting. *Int J Appl Eng Res* 12(24):
594 14490–14494. http://www.ripublication.com/ijaer17/ijaerv12n24_70.pdf
- 595 **Soltani, S., Naderi, G., Mohseniyan, S. 2014.** Mechanical, morphological and rheological
596 properties of short nylon fiber reinforced acrylonitrile-butadiene rubber composites. *Fibers*
597 *Polym* 15(11): 2360-2369. <https://doi.org/10.1007/s12221-014-2360-8>
- 598 **Sousa, D.; Biscaia, S.; Viana, T.; Gaspar, M.; Mahendra, V.; Mohan, S.D.; Mateus, A.;**
599 **Mitchell, G.R. 2019.** Rosin Based Composites for Additive Manufacturing. *Appl Mech*
600 *Mater* 890: 70–76. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amm.890.70>
- 601 **Suzuki, N.; Yatsuyanagi, F.; Ito, M.; Kaidou, H. 2002.** Effects of surface chemistry of
602 silica particles on secondary structure and tensile properties of silica-filled rubber systems. *J*
603 *Appl Polym Sci* 86(7): 1622–1629. <https://doi.org/10.1002/app.11050>
- 604 **Tamura, I.; Kagota, K.I.; Yasuda, Y.; Yoneda, S.; Morita, J.; Nakada, N., Kameda, Y.;**
605 **Kimura K.; Tatarazako, N.; Yamamoto, H. 2012.** Ecotoxicity and screening level
606 ecotoxicological risk assessment of five antimicrobial agents: triclosan, triclocarban,
607 resorcinol, phenoxyethanol and p-thymol. *J Appl Toxicol* 33(11): 1222-1229.
608 <https://doi.org/10.1002/jat.2771>

- 609 **Thomas, M.G.; Abraham, E.; Jyotishkumar, P.; Maria, H.J.; Pothan, L.A.; Thomas, S.**
610 **2015.** Nanocelluloses from jute fibers and their nanocomposites with natural rubber:
611 Preparation and characterization. *Int J Biol Macromol* 81: 768–777.
612 <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.08.053>
- 613 **Tian, G.; Zhuang, J.; Fu, Y.; Wang, Z.; Li, Q. 2019.** Enhanced mechanical strength of
614 polyethylene-based lignocellulosic-plastic composites by cellulose fibers. *BioResources*
615 14(1): 1668–1678.
616 https://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/viewFile/BioRes_14_1_1668_Tian_Enhanced_Mechanical_Strength_Polyethylene/6610
- 617 **Varghese, S.; Kuriakose, B.; Thomas, S. 1994.** Stress relaxation in short sisal-fiber-
618 reinforced natural rubber composites. *J Appl Polym Sci* 53(8): 1051–1060.
619 <https://doi.org/10.1002/app.1994.070530807>
- 620 **Wang, J.; Wu, W.; Wang, W.; Zhang, J. 2011.** Effect of a coupling agent on the properties
621 of hemp-hurd-powder-filled styrene-butadiene rubber. *J Appl Polym Sci* 121(2): 681–689.
622 <https://doi.org/10.1002/app.33744>
- 623 **Wisittanawat, U.; Thanawan, S.; Amornsakchai, T. 2014.** Mechanical properties of
624 highly aligned short pineapple leaf fiber reinforced - Nitrile rubber composite: Effect of fiber
625 content and Bonding Agent. *Polym Test* 35: 20–27.
626 <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2014.02.003>
- 627 **Wisojodharmo, L.A.; Arti, D.K.; Pravitasari, R.D.; Hidayat, A.S., Nisa, A.I.; Ariesta,**
628 **M.N. 2020.** Effect of Tackifier Addition on Cushion Compound Formulation for Tire
629 Retreading Application. *Indones J App Chem* 21(2): 81-90.
630 <https://doi.org/10.14203/jkti.v21i2.427>
- 631 **Zhang, B.; Gu, B.; Yu, X. 2015.** Failure behavior of resorcinol-formaldehyde latex coated
632

- 633 aramid short-fiber-reinforced rubber sealing under transverse tension. *J Appl Polym Sci*
634 132(12): 1–8. <https://doi.org/10.1002/app.41672>
- 635 **Zhang, X.X.; Lu, C.H.; Liang, M. 2007.** Preparation of rubber composites from ground tire
636 rubber reinforced with waste-tire fiber through mechanical milling. *J Appl Polym Sci* 103(6):
637 4087–4094. <https://doi.org/10.1002/app.25510>
- 638 **Zhou, Y.; Fan, M.; Chen, L.; Zhuang, J. 2015.** Lignocellulosic fibre mediated rubber
639 composites: An overview. *Compos B Eng* 76: 180–191.
640 <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.02.028>

Accepted manuscript