

PENGARUH FILLER CARBON BLACK TERHADAP SIFAT DAN MORFOLOGI KOMPOSIT NATURAL RUBBER/POLYPROPYLENE

Bahrudin*, Ida Zahrina, dan Said Zul Amraini
Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Riau
Kampus Bina Widya Km 12.5 Panam, Pekanbaru
Email: bahrudin02@yahoo.com

Abstrak

Penelitian ini mempelajari pengaruh komposisi dan teknik penambahan *filler carbon black* (CB) terhadap sifat tensil dan morfologi campuran *natural rubber*/polypropylene (NR/PP). Sampel campuran disiapkan dengan menggunakan *internal mixer* pada rasio massa NR/PP 70/30. *Filler* ditambahkan ke dalam campuran NR/PP dengan komposisi 10%, 20% dan 30% massa. Penambahan *filler* dilakukan dengan dua cara, pertama dicampur dengan NR terlebih dahulu sebelum pencampuran NR dan PP, dan kedua dicampur bersama-sama NR dan PP dalam *internal mixer*. Ke dalam campuran juga ditambahkan *plastisizer* 2% massa dan *kompatibilizer* MA-g-PP sebesar 5% massa. Proses pencampuran menggunakan metode vulkanisasi dinamik pada suhu 180 °C dan kecepatan rotor 60 rpm. Sebagai *curative agent* digunakan sulfur dengan komposisi 3 phr (*per hundred rubber*). Sifat tensil campuran diukur menggunakan standar ISO 527-2 Tipe 5A. Morfologi campuran dianalisa menggunakan *scanning electron microscopy*. Diperoleh bahwa sifat tensil dan morfologi campuran terbaik diperoleh pada komposisi CB 30% menggunakan teknik pencampuran yang pertama. Pada kondisi tersebut; kuat tarik dan *elongation at break* campuran masing-masing adalah 9,8 MPa dan 413%.

Kata kunci: *natural rubber*, termoplastik elastomer, *filler carbon black*, sifat tensil, morfologi

Abstract

The effect of carbon black (CB) filler content and mixing technique on tensile properties and morphology of vulcanized natural rubber/polypropylene (NR/PP) blends were studied. The blends were performed in an internal mixer with NR/PP mass ratio of 70/30. The filler was mixed with the blend by two ways. First, CB was mixed with NR in roll-mill before blending with PP in internal mixer and the second, CB, NR and PP were mixed together in internal mixer. The plasticizer and maleated polypropylene (MA-g-PP) compatibilizer were added at constant value with mass fraction of 2% and 5%, respectively. Sulfur was used as curative agent with composition of 3 per hundred rubbers (phr) for the dynamic vulcanization process. The mixing was conducted at 180 °C with the rotor speed of 60 rpm. The morphological study on cryogenically fractured samples was performed using scanning electron microscopy and differential scanning calorimetry. The tensile strength and elongation at break were measured by ISO 527-2 Type 5A standard. The results indicate that the addition of CB as filler could improve the morphology and the properties of the NR/PP blends significantly, especially at CB mass fraction of 30% and blending by first technique. At these condition, tensile strength and elongation at break were found to be 9,8 MPa and 413%, respectively.

Keywords: natural rubber, thermoplastic elastomer, carbon black filler, tensile properties, morphology

*korespondensi

1. Pendahuluan

Campuran termoplastik dan elastomer dapat menghasilkan material yang disebut *thermoplastic elastomer* (TPE). Material tersebut mempunyai sifat dan fungsi yang mirip dengan karet vulkanisasi pada suhu ambien, namun dapat dilelehkan seperti termoplastik pada suhu tinggi. Karakteristik yang unik tersebut dapat menjembatani perbedaan karakteristik antara elastomer konvensional dan termoplastik, dan sangat berguna sebagai alternatif pemanfaatan elastomer konvensional dalam berbagai aplikasi, seperti industri otomotif (Mangaraj, 2005).

Keunggulan TPE yang dibuat dari proses pencampuran suatu elastomer dan termoplastik adalah sifat yang diinginkan dapat ditentukan dengan memilih komponen elastomer dan plastik pada rasio campuran yang sesuai. Banyak kombinasi termoplastik dan elastomer yang sudah komersial, diantaranya adalah campuran polypropylene/ethylene-propylene-diene monomer (PP/EPDM). Namun, EPDM relatif lebih mahal dibandingkan dengan karet alam (NR), sehingga dipelajari kemungkinan mengganti EPDM dengan NR. Campuran PP dan NR diyakini lebih ekonomis dan mempunyai green strength yang tinggi dibandingkan dengan campuran PP/EPDM (Sabet dan Datta, 2000).

Sejauh ini TPE berbasis NR dan PP belum dapat dikembangkan secara komersial karena spesifikasi material tersebut belum dapat bersaing dengan TPE berbasis karet sintetik. Beberapa peneliti sudah mengembangkan metode-metode untuk dapat meningkatkan sifat mekanik campuran NR/PP, diantaranya adalah halogenisasi (Ellul dan Hazelton, 1994) atau maleasi (Nakason dkk., 2006) rantai tak jenuh NR sebelum dilakukan proses vulkanisasi dinamik; dan penambahan kompatibiliser, seperti silane (Kuriakose dkk., 1985) dan *trans-polyoctenylene rubber* atau TOR (Halimatuddahlia dan Akil, 2005). Penulis juga sudah mengembangkan metode kompatibilisasi dengan menggunakan maleated polypropylene (MA-g-PP) untuk meningkatkan sifat TPE berbasis NR dan PP (Bahrudin dkk., 2007). Namun sejauh ini metode-metode tersebut belum dapat menghasilkan peningkatan sifat mekanik sebagaimana diharapkan.

Metode lain yang dapat dikembangkan adalah dengan menambah

komponen *filler* dalam campuran polimer tersebut. *Carbon black* (CB) adalah jenis *filler* yang sudah umum digunakan untuk meningkatkan sifat mekanik karet ter Vulkanisasi. Namun demikian, beberapa peneliti masih terus mengevaluasi penggunaan CB untuk meningkatkan performa karet ter Vulkanisasi (Nukaga dkk., 2006; Rattanasom dkk., 2007; Omnes dkk., 2008).

Pemanfaatan CB sebagai *filler* untuk meningkatkan sifat mekanik TPE berbasis PP dan NR belum banyak dilakukan. Merujuk pada TPE berbasis PP dan karet sintetik EPDM yang sifat mekaniknya dapat ditingkatkan dengan penambahan *filler* CB (Sabet dan Datta, 2000), penelitian ini bertujuan untuk meningkatkan sifat tensil campuran NR/PP dengan penambahan *filler* CB. Sistem campuran yang dibuat juga menggunakan kompatibiliser MA-g-PP, sebagaimana sudah penulis kembangkan pada penelitian sebelumnya.

Teori Dasar

Sifat suatu campuran polimer sangat ditentukan oleh kompatibilisasi komponen-komponen dalam campuran tersebut. Tujuan kompatibilisasi paduan polimer adalah untuk mendapatkan fasa terdispersi yang stabil dan merata sehingga morfologi dan sifat campuran yang diinginkan dapat tercapai. Secara umum paduan karet/elastomer dengan termoplastik bersifat tak dapat campur (*immiscible blend*). Paduan polimer tak dapat campur mempunyai tarikan fisik antar komponen yang lemah pada batas fasa, sehingga dapat menyebabkan pemisahan fasa pada kondisi tertentu dan menyebabkan sifat-sifat mekanik paduan menjadi kurang baik (Utracki, 1990). Untuk dapat menghasilkan morfologi fasa heterogen yang baik, pencampuran polimer-polimer tak dapat campur memerlukan suatu metode kompatibilisasi. Meskipun tidak dapat menghasilkan paduan yang kompatibel secara termodinamik, namun penambahan kompatibiliser dapat membantu menghasilkan morfologi paduan dengan partikel fasa karet yang terdispersi merata dan berukuran kecil.

Banyak metode kompatibilisasi yang sudah dikembangkan, diantaranya adalah kompatibilisasi paduan polimer dengan metode penambahan suatu kompatibiliser yang terbukti dapat meningkatkan adhesi antar fasa (Utracki, 1990). Misalkan suatu

paduan antara polimer A (dengan monomer A) dan polimer B (dengan monomer B) ditambahkan suatu kopolimer blok yang terdiri dari monomer A dan B, maka afinitas-afinitas alamiah dari blok-blok tersebut terhadap homopolimernya masing-masing akan bertindak melokalisasi kopolimer pada batas fasanya dan membantu melekatkan fasa-fasa tersebut bersama-sama. Polimer blok yang dipilih sebagai kompatibiliser biasanya adalah yang mempunyai keadaan kimiawi yang mirip dengan komponen-komponen yang ada dalam paduan polimer, karena sudah terbukti dapat meningkatkan sifat-sifat campuran. Kompatibilisasi juga dapat dilakukan dengan metode vulkanisasi. Beberapa peneliti melakukan proses vulkanisasi dinamik untuk meningkatkan kompatibilitas campuran PP dan NR (Coran dan Patel, 1981; dan Tinker dkk., 1989).

Meskipun banyak metode kompatibilisasi yang dapat diaplikasikan pada suatu paduan polimer tak dapat campur, namun tidak semua metode tersebut sesuai dan mudah untuk diterapkan secara langsung. Bahkan kadang-kadang masih harus dikembangkan metode-metode lainnya untuk mendapatkan suatu morfologi paduan polimer dengan fasa terdistribusi secara merata dan stabil serta berukuran kecil.

2. Metodologi

Bahan

Bahan utama yang digunakan dalam penelitian ini adalah Polipropilen (Polytam PF1000 dengan *Melt Flow Index* (MFI) 10 g/10 menit pada 230 °C dan densitas 0,91 g/cm³), karet alam (SIR-20 dengan Mooney Viscosity 70 pada 100 °C), carbon black (N330). Bahan aditif yang digunakan meliputi Sulfur 3 per hundred rubber (phr), Mercaptodibenzothiazoledisulfide (MBTS) 0,6 phr, Zinc Oxide 5 phr, Asam Stearat 2 phr, Trimethylquinone (TMQ) jenis Flectol TMQ 1 phr, plastisiser 2% massa, dan Maleated Polypropylene (MA-g-PP) jenis Epolene E-43 Polymer pada konsentrasi 5% massa.

Peralatan

Peralatan yang digunakan untuk penyiapan campuran meliputi peralatan untuk pembuatan kompon karet, yaitu Two-roll Mixing Mill, dengan spesifikasi *control speed* Toshiba UF-S9 400 volt, 3,7 kw; motor Teco 1440 rpm, 5 hp; diameter roll 10 cm dan panjang roll 35 cm; dan peralatan untuk proses vulkanisasi dinamik, yaitu *internal*

mixer jenis jenis Labo Plastomill, volume chamber 60 cc dengan persentase pengisian 70%. Peralatan untuk pengujian sifat stress-strain adalah Instron Universal Tensile Machine (UTM), merk Orientec Co. Ltd, Model UCT-5T dengan loading maksimum 500 kg. Peralatan untuk pengamatan morfologi menggunakan Scanning Electron Microscope (SEM), model JEOL JSM-T330A.

Penyiapan campuran

Pencampuran CB dengan campuran NR/PP dilakukan dengan dua teknik berbeda. Pada teknik yang pertama CB dicampur terlebih dahulu dengan kompon NR dalam Roll-Mill. Selanjutnya campuran tersebut dicampur dengan PP di dalam Internal Mixer. Teknik yang kedua adalah CB, kompon NR dan PP dicampur bersama-sama dalam Internal Mixer. Konsentrasi CB dibuat bervariasi, yaitu 10%, 20% dan 30% massa, sedangkan rasio massa NR/PP dibuat tetap sebesar 70/30. Kompon karet merupakan campuran yang terdiri dari karet alam, asam stearat, zinc oxide, MBTS dan sulfur yang dibuat dengan menggunakan Two Roll Mixing Mill. Proses pembuatannya dilakukan pada suhu kamar dengan urutan proses pencampuran ditunjukkan pada Tabel 1. Plastisiser dan kompatibiliser ditambahkan pada pencampuran dalam *internal mixer*. Tahapan proses dalam *internal mixer* dengan teknik pencampuran kedua ditunjukkan pada Tabel 2. Proses pencampuran dilakukan pada suhu 180 °C dan kecepatan rotor 60 rpm. Selanjutnya sampel hasil kedua teknik pencampuran tersebut dipersiapkan untuk pengujian sifat mekanik (kuat tarik dan *elongation at break*) dan pengujian morfologi dengan SEM.

Tabel 1. Schedule Pencampuran Material untuk Pembuatan Kompon NR dalam Two-Roll Mill

Aktivitas	Jumlah (phr)	Menit ke
Mastikasi karet	100	0
Penambahan ZnO	5	10
Penambahan asam stearat	2	11
Penambahan TMQ	1	12
Penambahan MBTS	0,6	13
Penambahan Sulfur	3	15
Penghentian proses pencampuran	-	20

Tabel 2. Schedule Pencampuran Material dalam Internal Mixer

Aktivitas	Menit ke
Pelelehan PP	0
Penambahan plastisiser	3
Penambahan kompon	4
Penambahan kompatibiliser	7
Penghentian proses pencampuran	12

Pengujian sifat mekanik

Sifat mekanik yang diuji adalah kuat tarik dan *elongation at break*. Penyiapan sampel untuk pengujian sifat mekanik dilakukan dalam dua tahap, yaitu pembuatan lembaran (*slab*) dan pemotongan lembaran tersebut menjadi spesimen uji. Pembuatan lembaran menggunakan peralatan Hydraulic Hot Press, model Gonno Hydraulic Press, load 210 kg/cm². Peralatan tersebut dilengkapi dengan pemanas elektrik dan pendingin air. Ukuran lembaran adalah 15 x 21 cm dengan ketebalan 1,4 mm. Kondisi operasi pada saat pembuatan lembaran adalah tekanan 200 bar dan suhu 180 °C. Pemotongan lembaran menjadi spesimen uji menggunakan peralatan specimen punching machine. Selanjutnya seluruh spesimen disimpan dalam suatu kantong kedap udara pada suhu 25 °C sampai waktu pengujian dilakukan. Pengujian kuat tarik dan *elongation at break* berdasarkan ISO 527-3-5 load 100 kgf dan laju 50 mm/menit.

Pengujian SEM

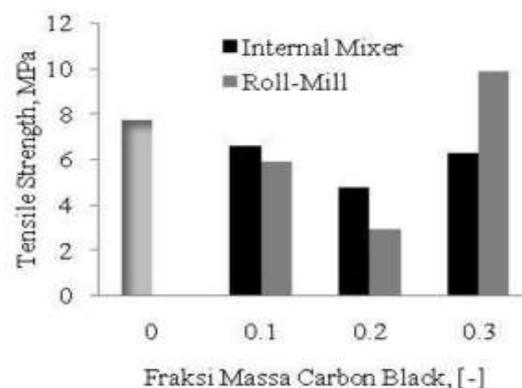
Pengujian dilakukan pada permukaan patahan sampel. Untuk menghindari perubahan bentuk permukaan fasa ketika dipatahkan, sampel terlebih dahulu direndam dalam nitrogen cair. Sampel selanjutnya dilapisi dengan emas selama 4 menit dengan kuat arus ion 10 mA (ketebalan ± 300 Å), menggunakan JEOL Fine Coat (Ion Sputter). Pelapisan tersebut dilakukan untuk menghindari timbulnya muatan elektrostatis dari sampel pada saat pengujian SEM. Hasil pengujian SEM berupa mikrograf yang digunakan untuk mengamati morfologi campuran (fasa dan distribusi fasa).

3. Hasil dan Pembahasan

Pengaruh kadar komposisi *filler* CB dalam campuran NR/PP dan teknik pencampurannya dapat dilihat pada Gambar 1 dan 2. Dibandingkan dengan sistem campuran NR/PP tanpa penambahan *filler*, peningkatan sifat kuat tarik baru terjadi pada komposisi CB

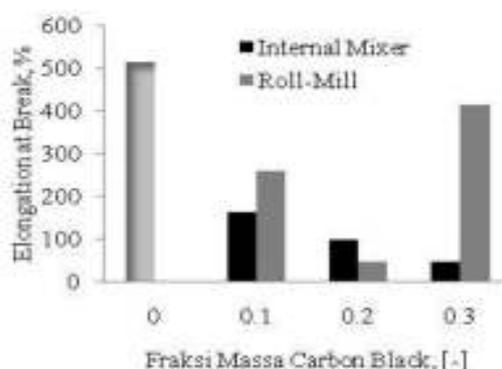
30% massa, yaitu sebesar 27% (dari 7,7 MPa menjadi 9,8 MPa). Sifat tensil tersebut mengalami penurunan terendah pada komposisi CB 20% massa. Hal ini menunjukkan bahwa kompatibilisasi yang relatif baik antara CB, NR dan PP baru dapat terjadi pada komposisi CB yang relatif tinggi untuk rasio NR/PP 70/30. Namun hal ini juga sangat dipengaruhi oleh teknik pencampuran. Distribusi fasa CB yang dicampur terlebih dahulu dengan NR pada roll-mill terlihat lebih homogen dalam fasa NR/PP, sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 3 dan Gambar 4. Sehingga teknik pencampuran pertama menghasilkan sifat *tensile strength* campuran NR/PP yang lebih baik 60% dibandingkan dengan teknik yang kedua pada komposisi CB 30% massa.

Pada campuran NR/PP ini, komponen NR dan *filler* CB merupakan fasa terdistribusi dan komponen PP merupakan fasa matrik. Ukuran partikel yang semakin kecil dan dispersi yang semakin merata dari fasa terdistribusi dapat menghasilkan sifat tensil campuran yang semakin meningkat (Coran dan Patel, 1981). Pada penelitian ini diperoleh bahwa teknik pencampuran yang pertama, yaitu pencampuran CB dengan NR dilakukan terlebih dahulu dalam Roll-Mill sebelum dicampur dengan PP di Internal Mixer, dapat menghasilkan distribusi partikel CB dalam matrik yang lebih baik. Hal ini dibuktikan dengan sifat tensil campuran yang lebih baik (Gambar 1 dan 2) dan hasil pengamatan SEM (Gambar 3 dan 4).

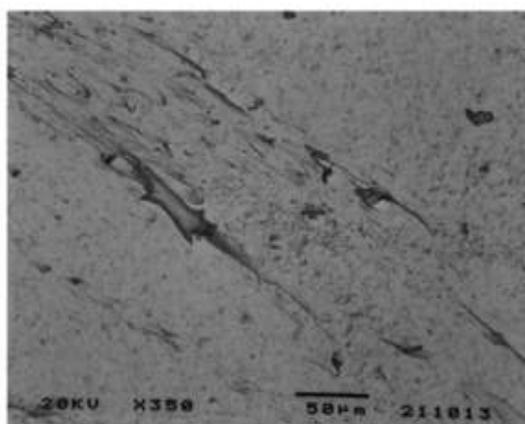


Gambar 1. Pengaruh komposisi CB terhadap sifat kuat tarik untuk teknik pencampuran berbeda

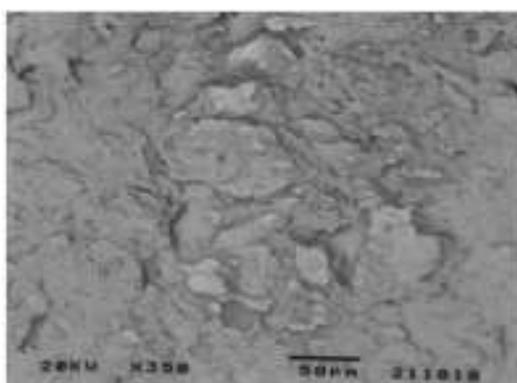
Adanya *filler* dalam campuran NR/PP menyebabkan sifat *elongation at break* menurun. Hal ini terjadi pada kedua teknik pencampuran tersebut. Namun untuk sistem



Gambar 2. Pengaruh komposisi CB terhadap sifat *elongation at break* untuk teknik pencampuran berbeda



Gambar 3. Mikrograf SEM campuran NR/PP untuk teknik pencampuran CB dalam roll-mill pada komposisi CB 30% massa



Gambar 4. Mikrograf SEM campuran NR/PP untuk teknik pencampuran CB dalam *internal mixer* pada komposisi CB 30% massa

campuran yang dibuat dengan teknik kedua (CB dicampur terlebih dahulu dengan NR dalam Roll-Mill), penurunan *elongation at break* relatif kecil, yaitu dari 512% (tanpa

filler) menjadi 413% (komposisi CB 30%). Secara umum, penurunan sifat tersebut merupakan konsekwensi dari kontribusi sifat CB yang relatif tidak mempunyai sifat elastis.

Vulkanisasi dinamik fasa NR selama proses pencampuran meningkatkan viskositas campuran (Kuriakose dkk., 1985). Akibatnya aksi gesekan yang terjadi semakin meningkat selama proses pencampuran, sehingga ukuran partikel menjadi lebih kecil dan dispersi fasa NR dalam matrik PP lebih merata. Oleh karena itu, vulkanisasi dinamik dapat meningkatkan sifat kuat tarik dan *elongation at break*. Vulkanisasi dinamik fasa NR dalam matrik PP mengubah sifat stress-strain menjadi seperti karet vulkanisasi, dimana ukuran partikel NR kecil dan dispersinya dalam PP merata. Ukuran dispersi yang kecil dan sifat cross-linked menjadikan partikel-partikel terdistribusi lebih memudahkan inisiasi dan pergerakan aliran matrik. Pada campuran vulkanisasi dinamik dengan kadar NR lebih tinggi, perubahan bentuk fasa NR relatif kecil. Jika terjadi keretakan atau patah (*fracture*), hal ini disebabkan oleh aksi gesekan antara fasa NR dan PP.

Tabel 3. Perbandingan Sifat Mekanik Berbagai Sistem Campuran NR/PP pada Rasio Massa 70/30

Sistem Campuran	Sifat Mekanik	
	Kuat tarik (Mpa)	<i>Elongation at Break</i> (%)
NR/PP dengan kompatibeliser Trans-Polyoctenylene Rubber atau TOR (Halimatuddahlia dan Akil, 2005)	4,3	250
NR/PP dengan kompatibeliser Silane dan penambahan <i>filler</i> Silika 20 phr (Kuriakose dkk., 1985)	8,9	200
NR/PP dengan kompatibeliser Maleated Natural Rubber atau MNR ^a (Nakason dkk., 2006)	6	260
NR/PP dengan kompatibeliser Maleated Polypropylene atau MA-g-PP (Bahruddin dkk., 2007)	7,7	512
NR/PP dengan kompatibeliser MA-g-PP dan penambahan <i>filler</i> carbon black (penelitian ini)	9,8	413

Catatan :

^a Pada rasio massa MNR/PP 80/20

Penambahan kompatibiliser MA-g-PP menyebabkan terjadinya peningkatan interaksi kimia matrik. Interaksi tersebut menurunkan tegangan muka dan menghasilkan adhesi yang lebih baik, sehingga dapat membantu meningkatkan dispersi dan mempertahankan reflokulasi partikel NR yang terdispersi. Oleh karena itu, penggunaan kompatibiliser tersebut dapat menghasilkan peningkatan sifat kuat tarik dan *elongation at break* dari campuran (Bahruddin dkk., 2007). Perbandingan sifat kuat tarik dan *elongation at break* untuk berbagai sistem campuran NR/PP pada rasio massa 70/30 ditunjukkan pada Tabel 3. Kami mendapatkan bahwa penggunaan *filler* CB dan kompatibiliser MA-g-PP dapat menghasilkan sifat mekanik yang relatif lebih baik dibandingkan dengan sistem campuran yang dibuat dengan metode lainnya, terutama sifat kuat tarik.

4. Kesimpulan

Penambahan *filler* CB dalam campuran NR/PP dapat meningkatkan sifat tensil campuran tersebut. Morfologi terbaik diperoleh dengan metode dimana CB dan NR dicampur terlebih dahulu dalam Roll Mill sebelum dicampur PP dalam Internal Mixer. Dengan metode tersebut, pada rasio massa NR/PP 70/30 dan komposisi CB 30 % massa, diperoleh kuat tarik sebesar 9,8 MPa dan *elongation at break* 413%.

Ucapan Terima Kasih

Penulis menyampaikan ucapan terima kasih kepada Direktur Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat (DP2M) yang telah membiayai penelitian ini melalui DIPA Universitas Riau Tahun 2009. Ucapan terima kasih juga disampaikan kepada Putra Firdaus dan Liana Solehah, mahasiswa Program Sarjana Jurusan Teknik Kimia Universitas Riau, yang telah membantu pelaksanaan penelitian ini.

Daftar Pustaka

Bahruddin; Sumarno; Wibawa, G.; Soewarno, N., *The Effect of Maleated Polypropylene on the Morphology and Mechanical Properties of Dynamically Vulcanized Natural Rubber/Polypropylene Blends*, in *Proceeding of 14th Regional Symposium of Chemical Engineering (RSCE)*, 6-7 December 2007, Yogyakarta, Indonesia, 2007.

Coran, A. Y.; Patel, R., *Elastoplastic Compositions of Cured Diene Rubber and Polypropylene*, U. S. Patent No. 4,271,049, June 1981.

Ellul, M. D.; Hazelton, D. R., *Chemical Surface Treatments of Natural Rubber and EPDM Thermoplastic Elastomers: Effect on Friction and Adhesion*, *Rubber Chemistry and Technology*, 1994, Vol. 67(4), 582-601.

Halimatuddahlia, H. I.; Akil, H. Md., *The Effect of trans-Polyoctenylene Rubber and Dynamic Vulcanization on Properties of PP/EPDM/NR Blends*, *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*, 2005, Vol. 21(1), 39-53.

Kuriakose, B.; Chakraborty, S. K.; De, S. K., *Scanning Electron Microscopy Studies On Tensile Failure Of Thermoplastic Elastomers From Polypropylene-Natural Rubber Blends*, *Materials Chemistry And Physics*, 1985, Vol. 12(2), 157-170.

Mangaraj, D., *Rubber Recycling by Blending with Plastics*, in De, S. K.; Isayev, A. I.; and Khait, K. (Ed.), *Rubber Recycling*, Taylor & Francis, New York, 2005, 18-25.

Nakason, C.; Saiwari, S.; Kaesaman, A., *Thermoplastic Vulcanizates Based on Maleated Natural Rubber/Polypropylene Blends: Effect of Blend Ratios on Rheological, Mechanical, and Morphological Properties*, *Polymer Engineering and Science*, 2006, Vol. 46(5), 594-600.

Nukaga, H.; Fujinami, S.; Watanabe, H.; Nakajima, K.; Nishi, T., *Evaluation of the Mechanical Properties of Carbon Black Reinforced Natural Rubber by Atomic Force Microscopy*, *International Polymer Science and Technology*, 2006, Vol. 34(4), 509-515.

Omnes, B.; Thuillier, S.; Pilvin, P.; Grohens, Y.; Gillet, S., *Effective Properties of Carbon Black Filled Natural Rubber: Experiments and Modelling*, *Composite Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2008, Vol. 39(7), 1141-1149.

Rattanasom, N.; Saowapark, T.; Deeprasertkul, C., *Reinforcement of Natural Rubber with Silica/Carbon Black Hybrid Filler*, *Polymer Testing*, 2007, Vol. 26(3), 369-377.

Sabet, S.A.; Datta, S., *Thermoplastic Vulcanizates*, in Paul, D. R., Bucknall C. B., (Ed.), *Polymer Blends*, Vol. 2, John Wiley & Sons, 517-555, 2000.

Tinker, A. J.; Icenogle, R. D.; Whittle, I., *Natural Rubber Based TPEs*, *Rubber World*, 1989, Vol. 199, 25-29.

Utracki, L. A., *Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology*, Hanser Publishers, 1990.