

อิทธิพลของคาร์บอนแบล็กต่อพฤติกรรมการเกิดรีเวอร์ชันและสมบัติการเชื่อมจากความร้อน
ของยางธรรมชาติ



นางสาววิศัลยา ผาสุข

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2553
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



INFLUENCE OF CARBON BLACK ON REVERSION BEHAVIOR AND THERMAL AGING PROPERTY
OF NATURAL RUBBER

Miss Wisullaya Phasook

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Applied Polymer Science and Textile Technology

Department of Materials Science

Faculty of Science


Chulalongkorn University

Academic Year 2010

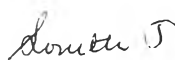
Copyright of Chulalongkorn University


Thesis Title INFLUENCE OF CARBON BLACK ON REVERSION BEHAVIOR
AND THERMAL AGING PROPERTY OF NATURAL RUBBER
By Miss Wisullaya Phasook
Field of Study Applied Polymer Science and Textile Technology
Thesis Advisor Kanoktip Boonkerd, Ph.D.
Thesis Co-Advisor Chudej Deeprasertkul, Ph.D.

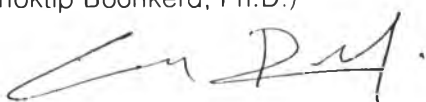
Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree


 Dean of the Faculty of Science
(Professor Supot Hannongbua, Dr.rer.nat.)

THESIS COMMITTEE

 Chairman
(Assistant Professor Sirithan Jiemsirilers, Ph.D.)

 Thesis Advisor
(Kanoktip Boonkerd, Ph.D.)

 Thesis Co-Advisor
(Chudej Deeprasertkul, Ph.D.)

 Examiner
(Assistant Professor Nisanart Traiphol, Ph.D.)

 External Examiner
(Assistant Professor Nittaya Rattanasom, Ph.D.)

วิศัลยา ผาสุข : อิทธิพลของคาร์บอนแบล็กต่อพฤติกรรมการเกิดรีเวอร์ชันและสมบัติการเสื่อมจากความร้อนของยางธรรมชาติ (INFLUENCE OF CARBON BLACK ON REVERSION BEHAVIOR AND THERMAL AGING PROPERTY OF NATURAL RUBBER)

อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : ดร.กนกทิพย์ บุญเกิด, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม : ดร.ชูเดช ดีประเสริฐกุล, 174 หน้า.

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาอิทธิพลของคาร์บอนแบล็กต่อพฤติกรรมการเกิดรีเวอร์ชัน และสมบัติการเสื่อมจากความร้อนของยางธรรมชาติ ซึ่งคำนึงถึงผลของชนิดและปริมาณคาร์บอนแบล็ก โดยที่คาร์บอนแบล็กที่ใช้ประกอบไปด้วย N330, N550, N776 และ N990 จากการศึกษาในเบื้องต้นพบว่า รีเวอร์ชันของยางคอมพาวนด์ที่ไม่มีการเติมคาร์บอนแบล็กเริ่มเกิดที่ 140°C และเกิดมากขึ้นที่อุณหภูมิในการคงรูปสูงขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่า การเสื่อมจากความร้อนของยางคอมพาวนด์ที่ไม่มีการเติมคาร์บอนแบล็กทำให้ค่าโมดูลัสเพิ่มขึ้น ในขณะที่ระยะยืด ณ จุดขาด และความทนแรงดึงมีค่าลดลง เมื่อมีการเติมคาร์บอนแบล็กพบว่า คาร์บอนแบล็กทุกชนิด ยกเว้น N990 ที่ปริมาณ 10 phr ส่งผลให้เกิดรีเวอร์ชันได้ที่อุณหภูมิในการคงรูปที่ต่ำลง การเกิดรีเวอร์ชันของยางคอมพาวนด์ที่มีการเติมคาร์บอนแบล็กจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการคงรูปเพิ่มขึ้น ในขณะที่อุณหภูมิในการคงรูปที่มากกว่า 160°C ยางคอมพาวนด์ที่มีการเติม N330 จำนวน 50 phr มีความต้านทานการเกิดรีเวอร์ชันน้อยที่สุด เนื่องจากมีช่วงการเกิดแพลทโทลันที่สั้นที่สุด และอัตราการเกิดรีเวอร์ชันมากที่สุด ในทางกลับกันยางคอมพาวนด์ที่เติม N990 จำนวน 50 phr มีความต้านทานการเกิดรีเวอร์ชันมากที่สุด นอกจากนี้ อุณหภูมิในการคงรูปที่ 160°C ยางที่เติมคาร์บอนแบล็กทุกชนิด เมื่อเพิ่มปริมาณคาร์บอนแบล็ก ส่งผลให้ความต้านทานการเกิดรีเวอร์ชันลดลง สมบัติการเสื่อมจากความร้อนของยางธรรมชาติก็ขึ้นอยู่กับชนิดของคาร์บอนแบล็ก โดย N330 ส่งผลต่อการลดลงของความต้านทานการเสื่อมจากความร้อนสูงที่สุด และการลดลงนี้ขึ้นอยู่กับปริมาณของ N330 ด้วย ยิ่งเติม N330 มาก ความต้านทานการเสื่อมจากความร้อนก็ยิ่งลดลง ผลของคาร์บอนแบล็กต่อลักษณะของการคงรูปถูกเสนอในที่นี้ว่าเป็นสาเหตุของการลดลงของความต้านทานต่อการเกิดรีเวอร์ชันและความต้านทานต่อการเสื่อมจากความร้อน เนื่องจากคาร์บอนแบล็กมีผลอย่างมากต่อปฏิกิริยาการเร่งการคงรูป โดยพฤติกรรมการคงรูปของยางนอกจากจะขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิว และโครงสร้างของคาร์บอนแบล็กแล้ว ยังขึ้นอยู่กับหมู่ฟังก์ชันเคมีที่ผิวของคาร์บอนแบล็กอีกด้วย หลังจากที่มีการกำจัดหมู่ฟังก์ชันเคมีที่ผิวของ N330 แล้ว ทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการคงรูปของ N330 ลดลง ซึ่งผลที่ตามมาคือ ความต้านทานการเกิดรีเวอร์ชันและความต้านทานการเสื่อมจากความร้อนของยางมีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากการคงรูปที่เร็ว จะเกิดปฏิกิริยาดิซัลไฟเรชันได้อย่างช้าๆ ทำให้มีจำนวนกัมมะถันในการเชื่อมขวางสูง นี่เป็นสาเหตุที่ N330 ซึ่งมีการคงรูปที่เร็ว มีความต้านทานการเกิดรีเวอร์ชันและความต้านทานการเสื่อมจากความร้อนลดลง ผลของ XANES สนับสนุนสมมุติฐานข้างต้น โดยกราฟ XANES ของยางคอมพาวนด์ที่เติม N330 เมื่อผ่านการคงรูปที่เวลานาน แสดงกราฟที่ตำแหน่งพลังงานสูง เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาดิซัลไฟเรชันของสะพานเชื่อมขวางแบบพอลิซัลฟิดิกได้มาก ส่งผลให้การเชื่อมขวางที่เหลือเป็นแบบมอนอและไดซัลฟิดิก ซึ่งจะปรากฏที่ตำแหน่งพลังงานสูง

ภาควิชา วัสดุศาสตร์ ลายมือชื่อนิสิต..... วิศัลยา ผาสุข.....

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ. ลายมือชื่ออ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....

ปีการศึกษา 2553 ลายมือชื่ออ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม.....

#5172458123 : MAJOR APPLIED POLYMER SCIENCE AND TEXTILE TECHNOLOGY

KEYWORDS : NATURAL RUBBER / CARBON BLACK / REVERSION / XANES

WISULLAYA PHASOOK : INFLUENCE OF CARBON BLACK ON REVERSION BEHAVIOR AND THERMAL AGING PROPERTY OF NATURAL RUBBER. THESIS ADVISOR : KANOKTIP BOONKERD, Ph.D., THESIS CO-ADVISOR : CHUDEJ DEEPRASERTKUL, Ph.D., 174 pp.

The objective of this research was to evaluate the influence of the presence of carbon black on reversion behavior and thermal aging properties of natural rubber (NR) vulcanizates regarding to carbon black type and loading. There were four different carbon blacks used here including N330, N550, N774 and N990. The preliminary study on the reversion behavior of the gum NR compound found that the reversion was initially observed at 140°C and the reversion occurred much more at higher curing temperatures. Moreover, thermal aging of the gum NR compound caused the increased modulus but the decreased elongation at break and tensile strength. After incorporating carbon black into the NR matrix, it was found that for all carbon blacks but N990 the presence of carbon black even only 10 phr caused reversion of the NR compound at lower temperatures. The reversion of the carbon black filled NR compounds also increased with increasing curing temperatures. At 50 phr loading, when curing temperature was not less than 160°C, the NR compound filled with N330 had lowest reversion resistance indicating by shortest plateau region and highest reversion rate. On the other hand, the NR compound filled with 50 phr N990 had the greatest reversion resistance. At curing temperature of 160°C, for all blacks, increasing carbon black loading decreased reversion resistance. It was also found here that thermal aging properties of the NR vulcanizates were influenced by the presence of carbon black and strongly governed by carbon black type. N330 had highest effect on the reduction of thermal resistance. And the reduction of thermal resistance by N330 depended on N330 loading. The higher the loading of N330 had the lower the thermal resistance. Effect of carbon black on the cure characteristic was proposed here to be a reason of the reduction of reversion and thermal aging resistance. Carbon black which had greatest effect on accelerating curing reaction led to the lowest reversion and thermal aging resistance. The cure behavior depended not only on the surface area and structure of carbon black but also the surface activity of carbon black. After removal all functional groups on N330, the ability to accelerate cure reaction of N330 decreased, and the reversion and thermal resistance were now increased. Faster curing led to slow desulfuration which caused the higher sulfur ranks in the networks. This was proposed to be the reason why N330 giving fastest cure resulted NR with lowest reversion and thermal aging resistance. The XANES results also supported this. XANES spectra of the overcured NR vulcanizate filled with N330 shifted to higher energy. This was because high decomposition of polysulfidic linkages and, then leaving network with high mono and disulfidic linkages responding to X-ray at higher energy.

Department: Materials Science Student's Signature: Wisullaya Phasook
 Field of Study: Applied Polymer Science and Textile Technology Advisor's Signature: Kanoktip Boonkerd
 Academic Year: 2010 Co-Advisor's Signature: Chudej Deepprasertkul

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to acknowledge and extend my heartfelt gratitude to the following persons who have made the completion of this thesis.

First of all, I would like to express my deep gratitude to my thesis advisor, Dr.Kanoktip Boonkerd and thesis co-advisor, Dr.Chudej Deeprasertkul for their kindly reviewing this manuscript. Although many problems had occurred during the completion of my thesis, with their great suggestion and excellent guidance, this thesis is accomplished properly.

I also would like to extend my sincere thanks to Assistant Professor Dr.Sirithan Jiemsirilers, Assistant Professor Dr.Nittaya Rattanasom and Assistant Professor Dr.Nisanart Traiphol for their kindly participation as thesis committee and for their valuable suggestions and comments.

I also sincerely appreciate to teachers and staffs at Department of Materials Science for the knowledge, suggestion and give the great experience during studied. I pleasure thanks to Dr.Thanakorn Wasanapiarnpong for help in preparation of raw material.

Special thank for Miss Ni-on Saelim, Miss Aroonsri Ngamaroonchote, Miss Anyaporn Boonmahitthisud, Miss Ratchadaporn Niyomrat, all members of Dr.Kanoktip Boonkerd Laboratories and all my friends and everyone whose names are not mentioned here for their friendship, helpfulness during this study, suggestion on my experiment, motivation, inspiration and help me in anytime when I have problems. There are much valuable and meant a lot to me.

Finally, and the most of all, I would like to express my appreciation to my parents who always believe in me and support me in every way during my studies and thesis work.

CONTENTS

	Page
ABSTRACT (THAI).....	iv
ABSTRACT (ENGLISH)	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	xi
LIST OF FIGURES.....	xiii
CHAPTER I INTRODUCTION.....	1
CHAPTER II THEORY AND LITERATURE REVIEW.....	2
2.1 Natural Rubber (NR)	2
2.2 Properties and Applications of NR Vulcanizates.....	3
2.3 Vulcanization.....	4
2.3.1 Sulfur Vulcanization.....	5
2.3.2 Mechanism of Accelerated Sulfur Vulcanization.....	10
2.3.3 Effect of Vulcanization on Properties.....	12
2.3.4 Measurement of Vulcanization and Cure Characterization of Vulcanizates	13
2.4 Reversion Behavior.....	16
2.5 Reinforcement of Rubber.....	19
2.5.1 Degree of Reinforcement.....	19
2.5.1.1 Surface area and particle size of filler	20
2.5.1.2 Specific activity of filler surface.....	21
2.5.1.3 Structure of filler	22
2.5.1.4 Filler content	22
2.5.1.5 pH-value.....	23

	page
2.5.2 Carbon Black.....	23
2.5.2.1 Classification of carbon black by manufacturing process.....	23
2.5.2.2 Effect of carbon black on vulcanization	26
2.5.2.3 Effect of carbon black on rubber properties	27
2.6 Determination of Sulfur Crosslink Distribution by XANES	29
 CHAPTER III EXPERIMENTAL.....	 31
3.1 Experimental Scope	31
3.2 Materials and Chemical Agents	32
3.3 Instruments.....	33
3.4 Formulation of NR Compounds	34
3.5 Mixing Procedure.....	35
3.6 Determination of Cure Characteristics.....	37
3.7 Preparation of NR Vulcanizates.....	39
3.8 Determination of Tensile Properties	39
3.9 Determination of Thermal Aging Properties	41
3.10 Determination of Network Structure of NR Vulcanizates	42
3.10.1 Crosslink Density.....	42
3.10.2 Sulfur Crosslink Distribution.....	43
3.11 Preparation of Graphitized Carbon Black	45
 CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION.....	 46
4.1 Cure Characteristics, Reversion Behavior and Thermal Aging Properties of Gum NR Compound	46
4.1.1 Cure Characteristics of Gum NR Compound	46
4.1.2 Reversion Behavior of Gum NR Compound	49
4.1.3 Thermal Aging Properties of Gum NR Compound.....	51

	page
4.2 Influence of Carbon Black on Cure Characteristics, Reversion Behavior and Thermal Aging Properties of NR Compounds.....	54
4.2.1 Cure Characteristics of Carbon Black Filled NR Compounds	55
4.2.1.1 Effect of curing temperature on cure characteristics of NR compounds	55
4.2.1.2 Effect of carbon black type on cure characteristics of NR compounds.....	59
4.2.1.3 Effect of carbon black loading on cure characteristics of NR compounds	64
4.2.1.4 Effect of surface activity of carbon black on cure characteristics of NR compounds	71
4.2.2 Reversion Behavior of Black-Filled NR Compound.....	76
4.2.2.1 Effects of carbon black type on reversion behavior of NR compounds.....	76
4.2.2.2 Effect of carbon black loading on reversion behavior at 160°C of NR compounds.....	81
4.2.2.3 Effect of surface activity of carbon black on reversion behavior at 160°C of NR compounds.....	82
4.2.3 Thermal Aging Properties of Carbon Black Filled NR Compounds	85
4.2.3.1 Effect of carbon black type on thermal aging properties of NR compounds.....	85
4.2.3.2 Effect of carbon black loading on thermal aging properties of NR compounds.....	89
4.3 Sulfur Crosslink Distribution of NR Vulcanizates.....	96
4.3.1 Sulfur Crosslink Distribution of Gum NR Vulcanizates.....	96
4.3.2 Sulfur Crosslink Distribution of Carbon Black filled NR Vulcanizates.....	98
4.4 Characterization of Graphitized Carbon Black.....	101

	page
CHAPTER V CONCLUSION AND RECOMMENDATIONS.....	103
5.1 Conclusions.....	103
5.2 Recommendation.....	106
REFERENCES.....	107
APPENDICES.....	113
BIOGRAPHY.....	174

LIST OF TABLES

Table		Page
2.1	Several comon accelerators used in sulfur vulcanization	6
2.2	Accelerated sulfur vulcanization.....	7
2.3	Sulfur and accelerator of different vulcanization system for NR.....	8
2.4	Typical NR vulcanizate structures and Properties at the optimum cure time	9
2.5	Bond energy	10
2.6	Cure parameters taken from the cure curves.....	16
2.7	Main categories of carbon black for the rubber industry.....	25
2.8	Physical characteristic of carbon blacks	26
2.9	Effect of carbon black on rubber properties	28
3.1	Materials and Chemical Agent.....	32
3.2	Physical properties of different types of carbon black	33
3.3	List of instruments used in the present study.....	33
3.4	Formulation of NR compounds.....	35
3.5	The mixing sequence in internal mixer.....	36
4.1	Cure characteristics of gum NR compound at different curing temperatures.....	47
4.2	Cure characteristics at different curing temperatures of NR compounds filled with 50 phr of N330.....	56
4.3	Cure characteristics at different curing temperatures of NR compounds filled with 50 phr of N550.....	57
4.4	Cure characteristics at different curing temperatures of NR compounds filled with 50 phr of N776.....	57
4.5	Cure characteristics at different curing temperatures of NR compounds filled with 50 phr of N990.....	58
4.6	Cure characteristics at 160°C of N330 filled NR compounds with various N330 loadings.....	65

Table		Page
4.7	Cure characteristics at 160°C of N550 filled NR compounds with various N550 loadings.....	66
4.8	Cure characteristics at 160°C of N776 filled NR compounds with various N776 loadings.....	66
4.9	Cure characteristics at 160°C of N990 filled NR compounds with various N990 loadings.....	67
4.10	Cure characteristics at 160°C of gN330 filled NR compounds with various gN330 loadings.....	73

LIST OF FIGURES

Figure	Page
2.1	3
Chemical structure of (a) isoprene monomer and (b) natural rubber (cis-1, 4-addition).....	
2.2	5
Network formations	
2.3	8
Structural formed during accelerated sulfur vulcanization of NR (X accelerator fragment, $x \geq 3$, $y \geq 1$)	
2.4	11
Free radical mechanism for accelerated sulfur vulcanization	
2.5	12
Vulcanizate properties as a function of the extent of vulcanization.....	
2.6	14
Curementers	
2.7	15
Type of cures	
2.8	17
Extent of reversion as a function of allylic hydrogen for a series of elastomers.....	
2.9	18
Cure characteristics of various accelerators	
2.10	19
Comparison of reversion between gum and black-filled NR vulcanizates.	
2.11	20
Classification of fillers according to average particle size.....	
2.12	21
Surface chemistry of carbon black	
2.13	24
Carbon black morphology	
2.14	29
XANES spectra of dioctenyl-n-sulfanes ($n=1-4$).....	
2.15	30
XANES spectra of compounds 556 (without filler) and 558 (with a contribution of 10 phr carbon black)	
3.1	31
Flow chart of experimental procedure.....	
3.2	35
CHAREON TUT MX500-D75L90 internal mixer.....	
3.3	37
Labtech LRM-S-110 two-roll mill.....	
3.4	37
TECH PRO A022S moving die rheometer.....	
3.5	38
General feature of cure curve	
3.6	39
Labtech LP-S-50 compression molding machine.....	
3.7	40
Dimensions of the tensile dumbbell specimen type II.....	
3.8	43
Siam photon BL8 X-ray absorption near edge structure spectroscopy...	
3.9	45
Philips PW 3710 X-ray diffractometer	

Figure	Page
4.1	MDR curves of gum NR compound at different curing temperatures..... 47
4.2	Scorch time (ts2), cure time (tc90 and tc100) and cure rate index (CRI) of gum NR compounds at different curing temperatures 48
4.3	Plateau region and reversion rate of gum NR compound at different curing temperatures..... 50
4.4	100% modulus (M100) before and after thermal aging, and their relative values of gum NR vulcanizates cured at 160°C with various curing times 51
4.5	%Elongation at break (EB) before and after thermal aging, and their relative value of gum NR compound cured at 160°C with different curing times..... 52
4.6	Tensile strength (TS) before and after thermal aging, and their relative values of gum NR compound cured at 160°C with different curing times..... 52
4.7	Crosslink density (CD) before and after thermal aging, and their relative values of gum NR compound cured at 160°C with different curing times..... 53
4.8	Cure curves at different curing temperatures of (a) N330, (b) N550, (c) N776 and (d) N990 filled of NR compounds..... 55
4.9	Scorch time at different curing temperatures of gum and various carbon black types filled NR compounds..... 60
4.10	90% cure time at different curing temperatures of gum and various carbon black types filled NR compounds..... 60
4.11	Cure rate indices at different curing temperatures of gum and various carbon black types filled NR compounds..... 61
4.12	Cure curves at 160°C curing temperature of (a) N330, (b) N550, (c) N776 and (d) N990 filled NR compounds with various carbon black loadings..... 65
4.13	Scorch time of (a) N330, (b) N550, (c) N776 and (d) N990 filled NR compounds cured at 160°C with various carbon black loadings..... 68

Figure	page	
4.14	90% cure time of (a) N330, (b) N550, (c) N776 and (d) N990 filled NR compounds cured at 160°C with various carbon black loadings.....	69
4.15	Cure rate indices of (a) N330, (b) N550, (c) N776 and (d) N990 filled NR compounds cured at 160°C with various carbon black loading.....	69
4.16	Cure curves at 160°C of gN330 filled NR compounds with various gN330 loading.....	72
4.17	Scorch times at 160°C of gum, N330 and gN330 filled NR compounds at various filler loadings.....	74
4.18	90% cure time at 160°C of gum, N330 and gN330 filled NR compounds at various filler loadings	75
4.19	Cure rate indices at 160°C of gum, N330 and gN330 filled NR compounds at various filler loadings	75
4.20	Cure curves at different curing temperatures of (a) N330, (b) N550, (c) N776 and (d) N990 NR compounds at loading of 10 phr.....	77
4.21	Cure curves at 130°C of N990 filled NR compounds at various N990 loading.....	78
4.22	Plateau regions of gum and black filled NR compounds at different curing temperatures.....	79
4.23	The reversion rate of gum and black filled NR compounds at different curing temperatures.....	79
4.24	Plateau regions and reversion rate at 160°C of (a) N330, (b) N550, (c) N776 and (d) N990 filled NR compounds with various carbon black loadings.....	82
4.25	Plateau region at 160°C of gum, N330 and gN990 filled NR compounds at various carbon black loadings.....	83
4.26	Reversion rate at 160°C of gum, N330 and gN990 filled NR compounds at various carbon black loadings.....	83
4.27	100% modulus before and after thermal aging and their relative values of 50 phr N330, N550, N776, N990 and gN330 filled NR compounds.....	85

Figure	page
4.28 Elongation at break (%) before and after thermal aging and their relative values of 50 phr N330, N550, N776, N990 and gN330 filled NR compounds.....	86
4.29 Tensile strengths before and after thermal aging and their relative values of 50 phr N330, N550, N776, N990 and gN330 filled NR compounds.....	86
4.30 Crosslink densities (CD) before and after thermal aging and their relative values of 50 phr N330, N550, N776, N990 and gN330 filled NR compounds.....	89
4.31 100% modulus (M100), % elongation at break (EB) and tensile strength (TS) before and after thermal aging, and their relative values of 330 NR vulcanizates at $t_{c_{90}}$	90
4.32 100% modulus (M100), % elongation at break (EB) and tensile strength (TS) before and after thermal aging, and their relative values of N550 NR vulcanizates at $t_{c_{90}}$	91
4.33 100% modulus (M100), % elongation at break (EB) and tensile strength (TS) before and after thermal aging, and their relative values of N550 NR vulcanizates at $t_{c_{90}}$	92
4.34 100% modulus (M100), % elongation at break (EB) and tensile strength (TS) before and after thermal aging, and their relative values of N990 NR vulcanizates at $t_{c_{90}}$	93
4.35 100% modulus (M100), % elongation at break (EB) and tensile strength (TS) before and after thermal aging, and their relative values of gN330 NR vulcanizates at $t_{c_{90}}$	94
4.36 Relative 100% modulus of NR vulcanizates of N330, N550, N776, N990 and gN330 filled NR compounds with various loadings.....	95
4.37 XANES spectra of gum NR vulcanizates cured at 160°C with various curing times.....	97
4.38 XANES spectra of gum NR vulcanizates at $t_{c_{100+20\text{ min}}}$	98

Figure		page
4.41	XRD patterns for (a) N330 and (b) gN330.....	102