

Evaluación de dos silanos en compuestos de etilvinilacetato y harina *Telinnemonspessulana*

Evaluation of two silanes in ethylenevinylacetate and *Telinnemonspessulana* flour compounds

Oscar Buitrago-Suescun, Oscar Palacio-León, Arnoldo Delgado-Tobón

Universidad Militar Nueva Granada. Facultad de Ingeniería. Bogotá, Colombia

Correo electrónico: oscar.buitrago@unimilitar.edu.co

Recibido: 15 de junio de 2015

Aceptado: 20 de julio de 2015

Resumen

Se realizó un estudio comparativo del efecto que produce la adición de agentes de acoplamiento tipo silanoviniltrimetoxisilano y 3-aminopropiltriethoxisilano sobre la mezcla de etilvinilacetato con harina de *Telinnemonspessulana*. La incorporación de agentes de acoplamiento se hizo de manera directa sobre la mezcla empleando harina sin tratar y mercerizada. También se hicieron ensayos mezclando etilvinilacetato y harina injertada previamente con cada uno de los silanos. Los compuestos fueron sometidos a ensayos de tensión con el fin de evaluar los agentes de acoplamiento. Se encontró que la adición del silano amino durante

el mezclado de los compuestos aumentó la resistencia a la tracción, siendo un importante resultado pues estos son materiales livianos aplicables en la industria de construcción y automotriz.

Palabras claves: etilvinilacetato, harina *telinnemonspessulana*, compuestos de plástico con madera, agente de acoplamiento silano, viniltrimetoxisilano, aminopropiltriethoxisilano.

Abstract

A comparative study the effect of the addition of silane coupling agents, vinyltrimethoxysilane and 3-aminopropyltriethoxysilane on ethylenevinylacetate and *Telinnemonspessulana* flour composites was performed. The silane coupling agents were added in the mixing stage of ethylene vinyl acetate and wood flour (untreated and mercerized). Tests were also made by mixing ethylenevinylacetate with previously grafted wood flour. Flour graft was performed with vinyltrimethoxysilane and 3-aminopropyltriethoxysilane. The compounds were tested for tensile

testing to evaluate the coupling agents. It was found that the addition of amino-silane during mixing increased tensile strength, being this an important result since these are lightweight materials that can be used in the construction and automobile industry.

Key words: ethylene-vinyl acetate, *telinnemonspessulana* flour, wood plastic composite, silane coupling agent, vinyltrimethoxysilane, aminopropyltriethoxysilane.

Introducción

El copolímero etilvinil acetato (EVA) tiene buena claridad y brillo, propiedades de barrera, tenacidad a baja temperatura, resistencia al estrés-grieta y también protección contra la radiación ultra violeta (UV) [1]. Sus propiedades dependen del contenido de acetato de vinilo. Productos que van desde el 2 % al 40 % de acetato de vinilo se comercializan para diferentes propósitos, especialmente en la producción de cables, tuberías, cintas adhesivas, películas de envasado, láminas de barrera, amortiguador en zapatos tenis en forma de una espuma plástica, compuestos de aislamiento de alambres, cables, etc., [2, 3].

Otra aplicación importante se da en el campo de los materiales compuestos, donde EVA se refuerza con fibras naturales o sintéticas, los compuestos a base de EVA, presentan ventajas en propiedades como resistencia al impacto, donde la tenacidad juega un papel importante [4].

El uso de fibras naturales para hacer compuestos de polímeros es bien conocido y ha ganado mucha importancia debido a características como baja densidad, producción sostenible, biodegradación, no toxicidad [5]. Con respecto a la investigación de compuestos elaborados con EVA y fibra natural, se han encontrado investigaciones, por ejemplo, Mydul *et al.*, estudiaron las propiedades mecánicas de EVA y acetato de celulosa (Celluloseacetate, CA) reforzados con la fibra natural *Sterculiavillosa*, observaron que la resistencia a la tracción de los compuestos disminuyó con la adición de la fibra natural, mientras que en los compuestos con CA, la resistencia a la tracción aumentó debido a la buena distribución de las fibras [12]. El trabajo llevado a cabo por Stael *et al.*, mostró que la capacidad de deformación del compuesto elaborado con EVA y bagazo se redujo con la incorporación del bagazo [4]. Malunka *et al.*, reportaron que el peróxido de dicumilo (Dicumylperoxide, DCP) aumenta el injerto sisal-EVA [13]. Compuestos de polipropileno (PP) y EVA reforzados con polvo de madera fueron investigados por Dikobe y Luyt, quienes concluyeron que la harina influyó en el comportamiento de cristalización de EVA [14]. La naturaleza hidrófila de la fibra natural e hidrofóbica de la matriz polimérica EVA genera incompatibilidad [12], esto hace que la adhesión interfacial fibra-matriz sea baja

[14-16]. Las razones por las que las fibras naturales no funcionan satisfactoriamente como cargas reforzantes de polímeros son su alto porcentaje de grupos hidroxilo y su polaridad [17-19]. La capacidad de unión entre la matriz no polar y las celulosas polares se ha mejorado mediante la modificación química de la fibra natural [20-22].

Varios agentes de acoplamiento tales como isocianatos poliméricos, silanos (Silane Coupling Agent, SCA), anhídridos de ácido, se han evaluado y han demostrado mejoras en las propiedades mecánicas del producto final. Modificación de la celulosa mediante técnicas de copolimerización por injerto permite cambiar químicamente la cadena de celulosa mediante la introducción de cadenas poliméricas que confieren diferentes características estructurales al material inicial, lo cual da lugar a nuevos productos celulósicos con mejoradas o nuevas propiedades [23].

Esta investigación se realizó con el objetivo de analizar si la incorporación de agentes de acoplamiento con grupo funcional amino y otro de tipo vinilo mejoran las propiedades de tensión en compuestos elaborados con EVA y reforzados con harina vegetal Teline Monspessulana (HTM). Los silanos analizados fueron: 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES) y vinil tris (2-metoxietoxi)-silano (VTMS). La fórmula estructural de los agentes de acoplamiento y del EVA se presenta en la figura 1.

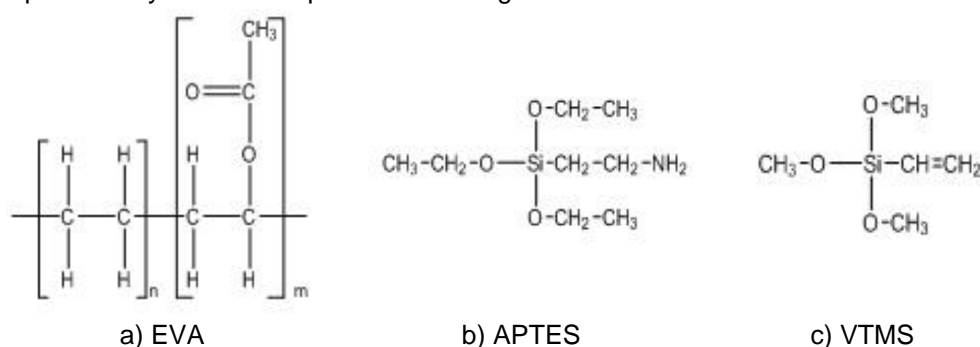


Fig. 1. Fórmulas Estructurales

El efecto de los agentes de acoplamiento sobre la compatibilidad entre la fibra y el polímero fue evidenciado a través de la medición de las propiedades mecánicas de los compuestos. La adición de APTES durante el mezclado de EVA con HTM mercerizada arrojó los valores más altos de resistencia a la tracción, límite elástico y dureza.

Métodos y Materiales

Se describen los materiales y sus características, así como los métodos empleados en la investigación.

Harina de Teline Monspessulana (HTM): con diámetro de partícula 45-500 μm , humedad 0,21 %. Silano de tipo amino APTES: YAC A110[®], pureza 98,41 %, comercializado por Nanjing Lanya Chem. Co. Ltd. 2., silano tipo vinilo VTMS: Struktol[®] 972, pureza > 98,6 % elaborado por Struktol[®].

Reactivos usados en los tratamientos superficiales de HTM: El catalizador usado en la hidrólisis de VTMS fue DCP: Perkadox[®] BC FF, pureza 99 %, producido por Akzo Nobel[®]. En la mercerización fue usado hidróxido de sodio con 98 % de pureza. Los solventes usados en el proceso de acoplamiento de la fibra con los silanos fueron: alcohol etílico a 96 % producido por Sucroal[®] S.A, ácido acético glacial, pureza de 99,6 %; agua desionizada con rango de conductividad entre 3,0 – 6,5 $\mu\text{S/cm}$.

Diseño experimental

Se efectuaron siete tratamientos de acuerdo con las combinaciones de tipo de silano, modificación superficial de HTM y el método de incorporación al compuesto de los agentes de acoplamiento, tal y como se muestra en la tabla 1, los valores de las propiedades mecánicas se hicieron con cinco replicaciones por cada tratamiento. La fórmula base utilizada se reporta en la tabla 2 y todas las cantidades permanecieron constantes.

Tabla 1. Descripción de ensayos

Silanos	Tratamiento de la harina HTM	Método de incorporación del Silano
Control (Sin agente)	Sin tratamiento	N. A.
VTMS	Sin tratamiento	Adición directa del SCA en el mezclado del compuesto
APTES		
VTMS	Mercerizada	Adición directa del SCA en el mezclado del compuesto
APTES		
VTMS	Mercerizada	Injerto de SCA a fibra (tratamiento superficial) previo al mezclado
APTES		

Las variables analizadas son: método de incorporación del silano, HTM sin tratar y HTM mercerizada (ver tabla 1). El agente de acoplamiento se incorporó de dos maneras:

1. Se adicionó directamente en la mezcla EVA/HTM (sin tratar y mercerizada)
2. Previamente cada uno de los silanos fue injertado con HTM mercerizada antes de la etapa de mezclado.

El material denominado control está compuesto de EVA/HTM sin tratar, no contiene silano. La evaluación de la capacidad del agente de acoplamiento para compatibilizar HTM con EVA se hizo mediante la medición de propiedades de tensión a los compuestos.

Tratamiento superficial HTM

Mercerización: la harina fue mercerizada a 35 °C, durante 4 horas, en solución de NaOH al 8 % de acuerdo con el procedimiento realizado por Buitrago *et al.* [24].

Injerto HTM-silano: La pre-hidrólisis de los SCA (APTES y VTMS) y el injerto HTM-silano se desarrolló siguiendo la metodología usada por Buitrago *et al.* [24]. La cantidad de SCA fue 10 % con respecto al peso de la HTM.

Tabla 2. Fórmula base

EVA	HTM*	Antioxidante	Ayuda de proceso	DCP	SCA**
100	25	1	1	1	1

* Sin tratar/mercerizada/injertada ver Tabla 1

** VTMS o APTES en adición directa sobre la mezcla, ver Tabla 1

Elaboración de compuestos

Mezclado: la elaboración de la mezcla se realizó en un mezclador interno MI 60 formado por 2 rodillos triangulares con torque máximo de 10 N/m y capacidad de 60 cm³. El orden de adición fue el siguiente: primero se adicionó el EVA, en seguida el silano, posteriormente la fibra mercerizada, al finalizar la etapa de incorporación se agregó la ayuda de proceso. La temperatura de la mezcla fue 120 ± 5 °C y el tiempo total de mezclado fue 10 minutos. En la mezcla que contiene injerto HTM-silano el segundo paso se omite.

Prensado: las láminas fueron obtenidas por medio de moldeo por compresión. El compuesto fue colocado en un molde con dimensiones 16cm x16 cm con espesor de 3,45 mm. Se utilizó una prensa hidráulica con sistema de calefacción por medio de resistencia eléctrica. Los parámetros de operación fueron: temperatura del molde 160 ± 1 °C, presión específica de 5,24 MPa y tiempo de prensado 6 minutos.

Métodos de análisis

Ensayos de Tensión: las probetas fueron obtenidas mediante el proceso de troquelado, con geometría tipo I según la norma ASTM D638-10 [25]. El ensayo de tensión fue realizado en maquina universal Shimadzu® AGS-X. Parámetros del ensayo: velocidad de desplazamiento 10 mm/min, temperatura 24 °C y humedad relativa 45 %. Se emplearon cinco probetas por cada prueba.

Determinación de la Dureza: se realizó según la norma ASTM D 2240-05 [26]. El equipo utilizado fue el durómetro INSIZE® tipo D. Se efectuaron 5 mediciones por ensayo.

Resultados y Discusión

Módulo de Young

La adición de los dos SCA bien sea en forma directa o a través de la fibra injertada, en los compuestos elaborados con fibra mercerizada, no aumentó el módulo con respecto al control. La adición directa tanto del silano amino como el vinílico disminuyó la rigidez del material en un 20 %.

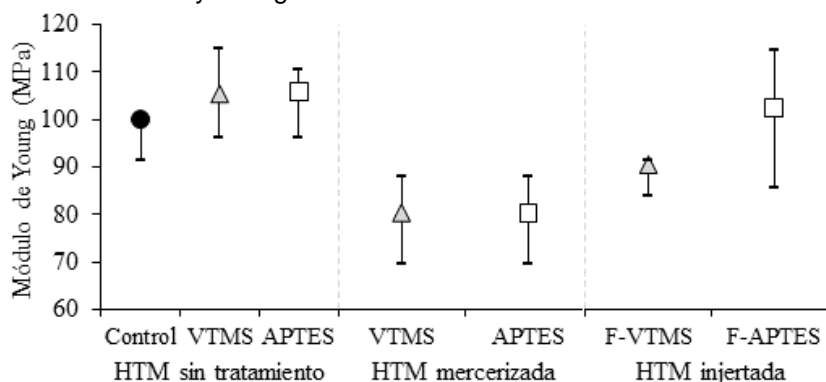


Fig. 2. Módulo de Young compuestos de EVA. ● Control ▲ VTMS ◻ APTES

No era de esperarse que el tratamiento de mercerización afectara negativamente el módulo de Young, porque no es clara la forma en que las fibras mercerizadas están influyendo en la disminución del módulo de

Young, sin embargo este resultado puede tener relación con la presencia de iones NaOH en la superficie de la fibra que pueden disminuir el acoplamiento con el silano [27].

Esfuerzo de fluencia

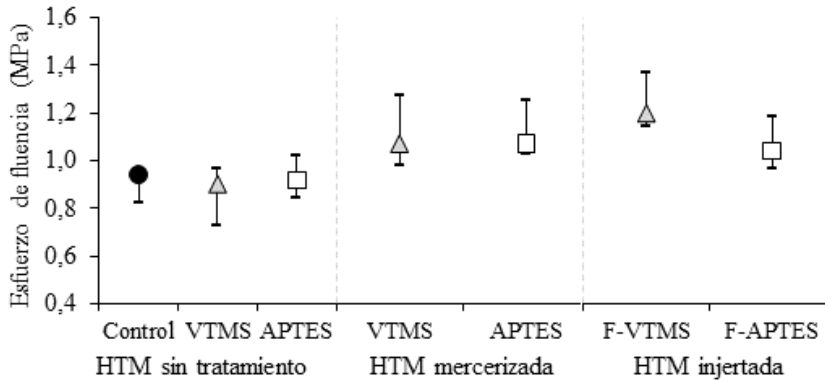


Fig. 3. Esfuerzo de fluencia en compuestos de EVA. ● Control ▲ VTMS □ APTES

En las figuras 3 y 4 se observan los resultados del esfuerzo de fluencia y la deformación a, las cuales son las coordenadas del *Yieldpoint* (límite elástico).

Con respecto al control, la adición directa de ambos silanos sobre fibra sin tratamiento no afectó el *yield Point* (ver Fig. 3 y 4). Sin embargo tanto en la fibra mercerizada como en la injertada cada SCA tuvo un comportamiento diferente. La adición de APTES con fibra mercerizada levemente aumentó el *yieldpoint*, mientras que la fibra injertada con VTMS arrojó un *yieldpoint* levemente superior. Haciendo un recuento de las propiedades elásticas de cada silano se encuentra que: El APTES solamente tiene efecto en la fibra mercerizada, disminuyó el modulo y aumento el limite elástico. El VTMS disminuyó en la fibra mercerizada y aumento en el la fibra injertada.

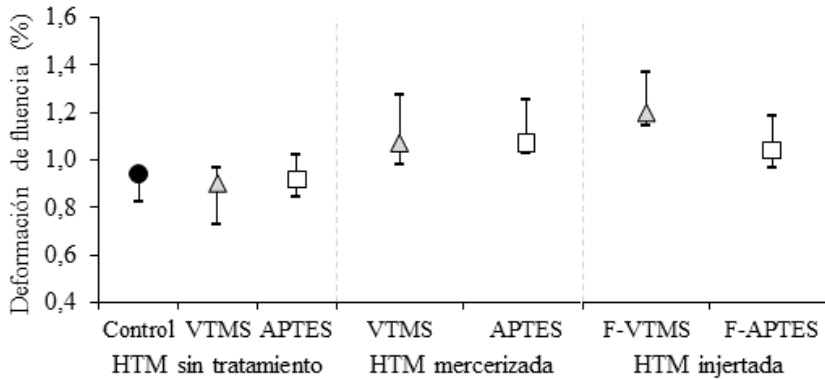


Fig. 4. Deformación de fluencia en compuestos de EVA. ● Control ▲ VTMS □ APTES

Resistencia a la tracción

La función principal de las fibras es mejorar las propiedades mecánicas de los materiales compuestos, mediante la transferencia de la carga de la matriz a la fibra [28, 29]. El área inter-facial entre la fibra y el polímero es una región de al menos varias capas moleculares de espesor y sus propiedades son intermedias entre la partícula (fibra) y la matriz polimérica, porque las moléculas de la matriz pueden ser ancladas a la superficie de la fibra por reacción química o adsorción [30].

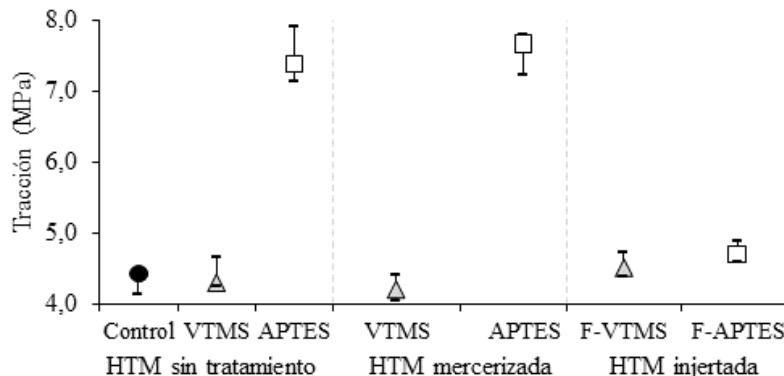


Fig. 5. Resistencia a la tracción en compuestos de EVA. ● Control ▲ VTMS □ APTES

La incorporación del VTMS no afectó la tracción del compuesto de EVA, independiente del modo de adición (ver Fig. 5). Eso fue debido a una pérdida de movilidad y la discontinuidad de la matriz [30]

De otro lado, la adición directa de APTES en los compuestos con HTM sin tratar y mercerizada mejoró significativamente la resistencia a la tracción, con respecto al control (ver Fig. 5). El incremento de la propiedad fue 67 % y 73 % en los compuestos con HTM sin tratar y mercerizada respectivamente respecto al control. Significa que hubo un efecto real de acoplamiento entre el EVA y HTM por medio del silano amino. El mejoramiento de la tracción está relacionado con el mejoramiento de la transferencia de esfuerzos debido al mejoramiento de la adhesión superficial de la partícula con el polímero [31].

Los compuestos elaborados con fibra injertada no mejoraron la tracción, lo que puede estar relacionado con la presencia de deformaciones en la interfaz o fallas en las estructuras [32].

Deformación a la rotura

El compuesto de EVA elaborado con HTM mercerizada y adición directa de APTS arrojó el valor más bajo de deformación a la rotura, justamente el mencionado compuesto presentó el valor más alto de tracción (ver Figura 5 y 6). La disminución de la deformación puede estar asociada a la restricción del movimiento de las cadenas de polímero debido a las reacciones de acoplamiento [32,33]. Hay varias cosas para destacar, por ejemplo la alta dispersión de los datos del control comparado con la adición directa del silano amino. Desde luego no se observaron cambios en la deformación al usar fibras previamente injertadas lo cual guarda relación con los resultados de tracción, en los cuales tampoco se evidenció variación alguna en la propiedad respecto del control.

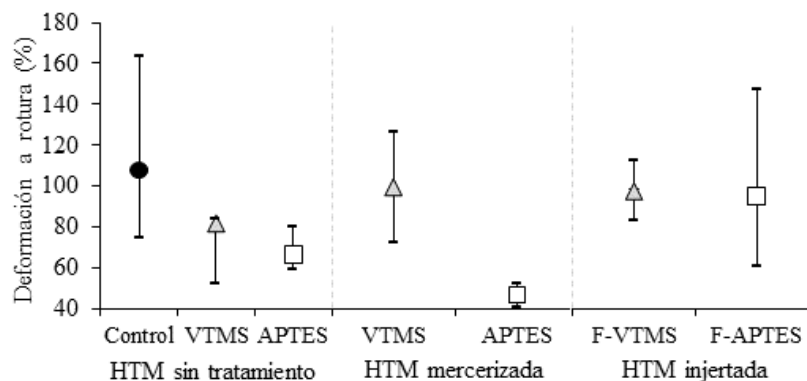


Fig. 6. Deformación a la rotura compuestos de EVA. ● Control ▲ VTMS □ APTES

Al analizar el efecto de la incorporación del VTMS, se observó que este agente no influyó en la deformación a la rotura respecto del control (ver Fig. 6). Lo cual significa que el silano de tipo vinilo no es un agente adecuado para mejorar la resistencia de los compuestos de EVA elaborados con HTM. Anteriormente se observó que su incorporación no mejoró la resistencia a la tracción (ver Fig. 5).

Dureza

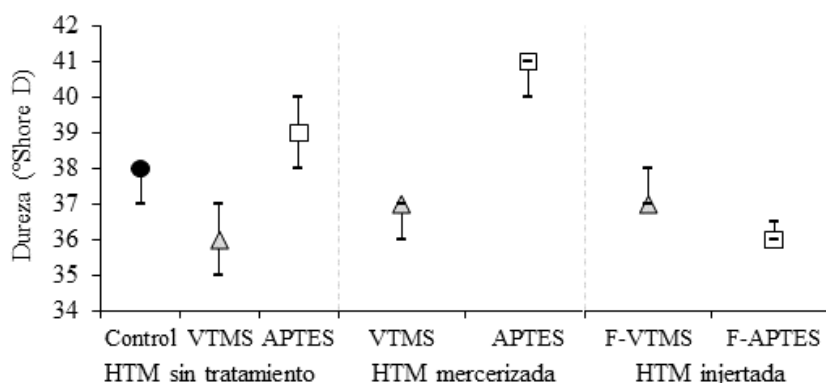


Fig. 7. Dureza compuestos de EVA. ● Control ▲ VTMS □ APTES

El valor de dureza más alto fue conseguido con el compuesto elaborado con HTM mercerizada e incorporación directa de APTES, este valor es tres grados Asker D superior con respecto al control. Justamente este material fue el que mejor resistencia a la tracción presentó. Y es el único compuesto que presenta diferencia significativa con respecto a los demás ensayos (ver Fig. 8 y 6).

En otras palabras, los compuestos elaborados con fibra sin tratamiento y con fibra previamente injertada no se observó diferencia en la dureza independiente del SCA utilizado. La incorporación de VTMS en cualquier modo de adición no afectó la dureza.

Como se ha mencionado en el párrafo final introductorio, el objeto de este estudio fue mejorar las propiedades mecánicas de tensión de compuestos poliméricos reforzados con carga vegetal, específicamente EVA/HTM a través de la incorporación de agentes de acoplamiento tipo silano. Este tipo de compuestos tiene aplicación en la fabricación de paneles y perfiles en la industria automotriz y de construcción. Además la presente investigación sirve como punto de partida en futuras investigaciones para la obtención de espumas de EVA reforzadas con fibra vegetal aplicando agentes de acoplamiento para mejorar las propiedades mecánicas.

Es importante mencionar que esta investigación se limita únicamente al efecto de la incorporación de silanos de tipo amino y vinilo en la verificación de propiedades mecánicas de tensión, no se tuvieron en cuenta otros agentes SCA con funcionalidad diferente (silano de tipo acrílico, epoxi, glicidil, mercapto).

Conclusiones

En el estudio de las propiedades mecánicas de los compuestos de harina Telinne Monspellulana con la matriz polimérica EVA utilizando diferentes metodologías con los agentes de acoplamiento tipo silano VTMS y APTES se encontró que el módulo de elasticidad no se ve influenciado por ninguno de los tratamientos empleados excepto por el tratamiento de mercerización para ambos silanos. Posiblemente haya influencia de átomos de sodio presentes en la fibra mercerizada que puedan interactuar con algunos grupos $-OH$ de la fibra y no permiten un anclaje correcto sobre la fibra.

En cuanto al *Yieldpoint*, se observó un aumento del límite elástico en el compuesto elaborado con APTES y fibra mercerizada también el de VTMS con fibra injertada.

Se verificó que justamente el compuesto elaborado con fibra mercerizada y silano APTES presentó los mayores valores de resistencia a la tracción, límite elástico y dureza. Se infiere que este tipo de silano puede ser considerado como posible aplicación para mejorar la resistencia mecánica de compuestos elaborados con fibras naturales y EVA.

Agradecimientos

Este estudio es derivado del proyecto de investigación INV-ING-1547 financiado por la "Vicerrectoría de Investigaciones de la Universidad Militar Nueva Granada" – Vigencia año 2014.

Referencias

- Alam MM, Ahmed T, Haque MM, et al. Mechanical Properties of Natural Fiber Containing Polymer Composites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2008;48(1):110-3. ISSN 1525-6111. DOI 10.1080/03602550802539932.
- Silviya EK, Unnikrishnan G, Varghese S, et al. Surfactant effects on poly(ethylene-co-vinyl acetate)/cellulose composites. *Composites Part B: Engineering*. 2013;47:137-44. ISSN 1359-8368. DOI 10.1016/j.compositesb.2012.10.009.
- Zhang L, Li CZ, Zhou Q, et al. Aluminum hydroxide filled ethylene vinyl acetate (EVA) composites: effect of the interfacial compatibilizer and the particle size. *Journal of Materials Science*. 2007;42(12):4227-32. ISSN 1573-4803. DOI 10.1007/s10853-006-0630-6.
- Stael GC, Tavares MIB, Almeida JRM. Impact behavior of sugarcane bagasse waste-EVA composites. *Polymer Testing*. 2001;20(8):869-72. ISSN 0142-9418. DOI 10.1016/S0142-9418(01)00014-9.
- Sonia A, Priya Dasan K. Celluloses microfibers (CMF)/poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) composites for food packaging applications: A study based on barrier and biodegradation behavior. *Journal of Food Engineering*. 2013;118(1):78-9. ISSN 1556-3758. DOI 10.1016/j.jfoodeng.2013.03.020.
- Khoathane MC, Vorster OC, Sadiku ER. Hemp Fiber-Reinforced 1-Pentene/Polypropylene Copolymer: The Effect of Fiber Loading on the Mechanical and Thermal Characteristics of the Composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2008;27(14):1533-44. ISSN 0731-6844. DOI 10.1177/0731684407086325.
- Joseph PV, Joseph K, Thomas S. Effect of processing variables on the mechanical properties of sisal-fiber-reinforced polypropylene composites. *Composites Science and Technology*. 1999;59(11):1625-40. ISSN 0266-3538. DOI 10.1016/S0266-3538(99)00024-X.
- Haseena AP, Dasan KP, Namitha R, et al. Investigation on interfacial adhesion of short sisal/coir hybrid fibre reinforced natural rubber composites by restricted equilibrium swelling technique. *Composite Interfaces*. 2004;11(7):489-513. ISSN 1568-5543. DOI 10.1163/1568554042722955.
- Khondker OA, Ishiaku US, Nakai A, et al. Fabrication Mechanical Properties of Unidirectional Jute/PP Composites Using Jute Yarns by Film Stacking Method. *Journal of Polymers and the Environment*. 2005;13(2):115-26. ISSN 1566-2543. DOI 10.1007/s10924-005-2943-y.
- Ribot NMH, Ahmad Z, Mustaffa NK. Mechanical properties of kenaf fibre composite using co-cured in-line fibre joint. *International Journal of Engineering Science and Technology*. 2011;3(4):3526-34. ISSN 2215-0986.
- Li D, Li J, Hu X, et al. Effects of ethylene vinyl acetate content on physical and mechanical properties of wood-plastic components. *BioResources*. 2012;7(3):2916-32. ISSN 1930-2126.
- Mydul MA, Alam M, T A, et al. Mechanical properties of natural fibre containing polymer composites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2009;48:110-3. ISSN 0360-2559. DOI 1080/03602550802539932.
- Malunka ME, Luyt AS, Krump H. Preparation and characterization of EVA-sisal fiber composites. *Journal of Applied Polymer Science*. 2006;100(2):1607-17. ISSN 1097-4628. DOI 10.1002/app.23650. ISSN 1097-4628.
- Dikobe DG, Luyt AS. Morphology and properties of polypropylene/ethylene vinyl acetate copolymer/wood powder blend composites. *Express Polymer Letters*. 2009;3(3):190-9. ISSN 1788-618X. DOI 10.3144/expresspolymlett.2009.24.
- Selke SE, Wichman I. Wood fiber/polyolefin composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2004;35(3):321-6. ISSN 1359-835X. DOI 10.1016/j.compositesa.2003.09.010.

16. Tserki V, Zafeiropoulos NE, Simon F, et al. A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2005;36(8):1110-8. ISSN 1359-835X. DOI 10.1016/j.compositesa.2005.01.004.
17. Balasuriya PW, Ye L, Mai YW, et al. Mechanical properties of wood flake–polyethylene composites. II. Interface modification. *Journal of Applied Polymer Science*. 2002;83(12):2505-21. ISSN 1097-4628. DOI 10.1002/app.10189.
18. Oksman K, Lindberg H. Influence of thermoplastic elastomers on adhesion in polyethylene–wood flour composites. *Journal of Applied Polymer Science*. 1998;68(11):1845-55. ISSN 1097-4628. DOI 10.1002/(SICI)1097-4628(19980613)68:11<1845::AID-APP16>3.0.CO;2-T.
19. Maldas D, Kokta BV, Raj RG, et al. Improvement of the mechanical properties of sawdust wood fibre—polystyrene composites by chemical treatment. *Polymer*. 1988;29(7):1255-65. ISSN 0032-3861. DOI 10.1016/0032-3861(88)90053-5.
20. Patel VA, Parsania PH. Performance Evaluation of Alkali and Acrylic Acid Treated-Untreated Jute Composites of Mixed Epoxy-Phenolic Resins. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2010;29(5):725-30. ISSN 0731-6844. DOI 10.1177/0731684408100692.
21. Pickering KL, Li Y, Farrell RL, et al. Interfacial Modification of Hemp Fiber Reinforced Composites Using Fungal and Alkali Treatment. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*. 2010;1(1):109-17. ISSN 1556-6560. DOI 10.1166/jbmb.2007.012.
22. Paul SA, Oommen C, Joseph K, et al. The role of interface modification on thermal degradation and crystallization behavior of composites from commingled polypropylene fiber and banana fiber. *Polymer Composites*. 2010;31(6):1113-23. ISSN 1548-0569. DOI 10.1002/pc.20901.
23. Bakar NA, Chee CY, Abdullah LC, et al. Thermal and dynamic mechanical properties of grafted kenaf filled poly (vinyl chloride)/ethylene vinyl acetate composites. *Materials & Design*. 2015;65:204-11. ISSN 0264-1275. DOI 10.1016/j.matdes.2014.09.027.
24. Buitrago O, Delgado A, Aperador W. Surface treatment of straight retamo fiber (Telinne Monspessulana) by silane coupling agents (SCA). *Ciencia e Técnica Vitivinícola*. 2014;29(12):11-23. ISSN 0254-0223.
25. American Society for Testing and Materials. ASTM. Standard test method for tensile properties of plastics. ASTM D638-10. 2010. USA: American Society for Testing and Materials. 2010.
26. American Society for Testing and Materials. ASTM. Standard test method for rubber property-Durometer hardness. . ASTM D2240-05. 2005. USA: American Society for Testing and Materials. 2005.
27. Gwon JG, Lee SY, Doh GH, et al. Characterization of chemically modified wood fibers using FTIR spectroscopy for biocomposite. *Journal of Applied Polymer Science*. 2010;116(6):3231-19. ISSN 1097-4628. DOI 10.1002/app.31746.
28. Berglund LA, Peijs T. Cellulose Biocomposites—From Bulk Moldings to Nanostructured Systems. *MRS Bulletin*. 2010;35(3):201-7. ISSN 0883-7694. DOI 10.1557/mrs2010.652.
29. Fortunati E, Peltzer M, Armentano I, et al. Combined effects of cellulose nanocrystals and silver nanoparticles on the barrier and migration properties of PLA nano-biocomposites. *Journal of Food Engineering*. 2013;118(1):117-24. ISSN 1556-3758. DOI 10.1016/j.jfoodeng.2013.03.025.
30. Madera Santana TJ, Soto Valdez H, Richardson MOW. Influence of surface treatments on the physicochemical properties of short sisal fibers: Ethylene vinyl acetate composites. *Polymer Engineering & Science*. 2013;53(1):59-68. ISSN 1548-2634. DOI 10.1002/pen.23232.
31. Sonia A, PriyaDasan K, Alex R. Celluloses microfibrils (CMF) reinforced poly (ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) composites: Dynamic mechanical, gamma and thermal ageing studies. *Chemical Engineering Journal*. 2013;228:1214-22. ISSN 1385-8947. DOI 10.1016/j.cej.2013.04.091.
32. Conzatti L, Giunco F, Stagnaro P, et al. Wool fibres functionalised with a silane-based coupling agent for reinforced polypropylene composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2014;61:51-9. ISSN 1359-835X. DOI 10.1016/j.compositesa.2014.02.005.
33. Bakar N, Chee CY, Abdullah LC, et al. Effect of methyl methacrylate grafted kenaf on mechanical properties of polyvinyl chloride/ethylene vinyl acetate composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2014;63:45-50. ISSN 1359-835X. DOI 10.1016/j.compositesa.2014.03.023.