قابل دسترس در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیستم، شماره ۴، صفحه ۳۹۷-۳۹۱، ۱۳۸۶
ISSN : 1016-3255

بررسی اثر افزودن الیاف چرم بر مشخصه‌های وولکانش و خواص فیزیکی - مکانیکی آمیزه‌های الاستومری

ایمان شعبانی، اعظم جلالی آرانی*، هادی رمضانی داخل
تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، صندوق پستی ۱۵۸۷۵/۴۴۱۳

دریافت: ۸۵/۱۱/۱۷، پذیرش: ۸۶/۴/۱۷

چکیده

هدف از انجام این پژوهش، بررسی اثر الیاف چرم بر مشخصه‌های وولکانش و خواص فیزیکی - مکانیکی آمیزه‌های لاستیکی است. ابتدا، آمیزه‌هایی از هر یک از انواع الاستومرهای NBR، CR و EPDM همراه با استفاده از الیاف چرم و بدون آن روی غلتک تهیه گردید. سپس، مشخصه‌های وولکانش آنها از راه اندازه‌گیری گشتاورهای اولیه و نهایی و زمان‌های برشتگی و پخت بررسی شد. بر اساس نتایج به دست آمده، الیاف چرم موجب تغییر گشتاور اولیه آزمون رئومتری نمی‌شود و آمیزه‌ها همچنان فرایندپذیری خود را حفظ می‌کنند، ضمن آن که تغییر قابل توجهی در زمان لازم برای وولکانش آمیزه ایجاد نمی‌گردد. مطالعه خواص استحکام آمیزه‌ها نشان داد که سازگاری بین پایه پلیمری و الیاف چرم اثر بسیاری بر این خواص دارد. استفاده از الیاف چرم در NBR موجب افزایش استحکام آمیزه گردید و تغییر در خواص به نوع سیستم پخت به کار رفته در آن آمیزه وابستگی نشان داد. نتایج حاصل از اندازه‌گیری سختی آمیزه‌ها، بیانگر افزایش قابل توجه سختی همه آمیزه‌ها به هنگام استفاده از الیاف چرم بود. اثر الیاف چرم روی چگالی، جهندگی و سایش آمیزه‌ها نیز در این پژوهش با اندازه‌گیری این خواص بررسی و گزارش شده است.

واژه‌های کلیدی

الیاف چرم، آمیزه، الاستومر، وولکانش، خواص مکانیکی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
ajalali@aut.ac.ir

The Effect of Leather Fiber upon Vulcanization Characteristics and Physical-Mechanical Properties of Elastomeric Compounds

E. Shabani, A. Jalali Arani and H. Ramezani Dakhel
Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15875/4413, Tehran, Iran

Abstract

In this work, leather fibers were employed as a component of elastomeric compounds based on NBR, CR and EPDM and studied were made on their effects upon curing characteristics and mechanical properties of the prepared compounds. Evaluation of curing characteristics of the compounds demonstrated that leather fibers have no considerable effect on initial viscosity and curing time of the compounds. The study of mechanical properties of the vulcanized compounds showed that inclusion of leather fibers leads to increasing of tensile strength in NBR based compound due to compatibility between NBR and leather fibers. It is also found that increase in tensile strength in NBR compounds depends on the curing system of the compounds. The results of this work showed considerable increase in hardness for all of the prepared compounds. Abrasion resistance and resilience of the compounds were also measured and reported.

Key Words

leather fibers, compound, elastomer, vulcanization, mechanical properties

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ajalali@aut.ac.ir

مقدمه

چرم در واقع پروتئین الیافی است که در ساختار آن رشته های کلاژن به وسیله یون‌های کروم (III) به شکل شبکه‌ای سه بعدی در آمده‌اند [۱]. حدود ۵۰ درصد از پوست مصرفی در صنایع چرم، به شکل ضایعات جامد حاوی ۶-۲ درصد کروم (III) باقی می‌ماند [۲]. این ضایعات آلودگی‌های زیست‌محیطی متعددی را موجب می‌شوند. از جمله اکسایش کروم (III) به ترکیبات سمی کروم (VI) می‌تواند منجر به آلودگی آب‌های زیرزمینی شود [۳]. بخش عمده این ضایعات در فرایند تراشیدن لایه داخلی چرم حاصل می‌شود. در این فرایند سطح داخلی چرم برای دست‌یابی به سطحی صاف و یکنواخت، پرداخت می‌شود که حاصل آن ذرات کوچکی از الیاف کلاژن است [۴]. امروزه، از این الیاف کوتاه در ساخت تخت کفی کفش‌ها و عایق‌های صوتی استفاده می‌شود که بخش بسیار ناچیزی از ضایعات تولیدی را در بر می‌گیرد. تاکنون مطالعات بسیاری در زمینه استفاده از این مواد به عنوان ماده افزودنی در ماتریس‌های پلیمری انجام شده است. استفاده از این الیاف در ماتریس‌های پلیمری علاوه بر بهبود برخی خواص، موجب کاهش قیمت و افزایش زیست سازگاری پلیمرها می‌شود [۵]. در ضمن، وجود کروم (III) به عنوان عامل اکسایش باعث می‌شود تا تخریب گرمایی اتصالات عرضی در دمای بالا آسان‌تر انجام گیرد. بنابراین، می‌توان از این الیاف در فراورده‌هایی که قرار است فرایند بازیافت روی آنها انجام شود، به عنوان یک عامل کمک فراورش بازیافت استفاده کرد. همچنین، وجود این الیاف در فراورده‌هایی که در آنها از پودر لاستیک پخت شده استفاده می‌شود موجب اکسایش و تخریب برخی از اتصالات عرضی موجود در پودر لاستیک شده و در نتیجه برهم‌کنش بین ماتریس پلیمر و پودر لاستیک پخت شده بیشتر می‌شود که این موضوع باعث بهبود خواص محصول نهایی می‌گردد. به عنوان مثال، افزودن این الیاف به آمیزه لاستیک طبیعی و پودر لاستیک پخت شده علاوه بر افزایش چگالی اتصالات عرضی باعث بهبود خواص فیزیکی - مکانیکی مانند افزایش استحکام کششی، مدول، سختی و استحکام پارگی شده است [۶]. همچنین، بر مبنای مطالعات انجام گرفته افزودن الیاف چرم به پلی‌وینیل کلرید (PVC) باعث افزایش چگالی، سختی، مقاومت در برابر سایش و کاهش خواص کششی می‌گردد. ضمن این که افزودن این الیاف به ماتریس پلی‌وینیل کلرید باعث می‌شود تا ورقه‌های تشکیل شده از چنین کامپوزیت‌هایی انعطاف‌پذیری بیشتر و جذب آب مناسبی داشته باشند و امکان فراورش در دمای بالا و با قیمت کم فراهم شود [۷،۸].

مطالعات انجام شده در زمینه شبکه‌های پلیمری در هم نفوذ کرده (IPN) چرم و رزین اپوکسی نشان داده است که مدول کششی و خمشی این شبکه‌های پلیمری برابر با مدول رزین اپوکسی پخت شده و انرژی ضربه‌ای ایزود و چقرمگی شکست شبکه پلیمری بسیار بیشتر از اپوکسی خالص است [۹].

با پلیمر کردن مونومر آکریل آمید روی سطح ذرات چرم (کوپلیمرشدن سطحی) و افزودن آن به بستر پلی‌یورتان (PU) می‌توان فیلم‌های کامپوزیتی بسیار انعطاف‌پذیر و مقاوم در برابر گرما تهیه کرد [۱۰].

در این تحقیق، از الیاف چرم در آمیزه‌های حاوی لاستیک‌های آکریلونیتریل بوتادی‌ان (NBR)، اتیلن‌پروپیلن (EPDM) و کلروپرن (CR) استفاده و اثر آن روی ویژگی‌های وولکانش از راه اندازه‌گیری زمان برشتگی، زمان پخت، ماکسیمم و مینیمم گشتاور پخت با استفاده از دستگاه رئومتر بررسی گردیده است. همچنین، اثر این الیاف بر خواص استحکامی، سختی، چگالی، سایش و جهندگی آمیزه‌های پخت شده و نیز اثر نوع سامانه پخت بر آمیزه NBR حاوی الیاف چرم بررسی شده است.

تجربی

مواد

جدول ۱ خواص انواع الاستومرهای به کار برده شده در این پژوهش را نشان می‌دهد. در این تحقیق، از گوگرد (S)، دوده کوره‌ای تقویت‌کننده (N۳۳۰)، روی اکسید (ZnO)، دی‌کومیل پروکسید (DCP) و استئاریک

جدول ۱- خواص اولیه انواع لاستیک مورد استفاده.

ماده	نوع	گرانروی مونی (ML۱+۴, ۱۰۰°C)	شرکت سازنده
NBR	KOSYN KNB۳۵L	۴۱	Kumho Petrochemical Ltd.Co
EPDM	Herlen ۵۲۱	۴۵	Unimers India Ltd.Co
CR	[1]Butaclor DE ۳۰۲	۵۰	Polimeri Europa Co

(۱) این نوع حاوی مقداری پلیمر ژل شده (دارای اتصالات عرضی) است.

جدول۲- خواص و ویژگی های الیاف چرم مورد استفاده.

ویژگی	مقدار
pH الیاف	۳/۷
نسبت طول به قطر (L/D)	۲۱/۵
دمای شروع تخریب (^oC)	۲۵۰

اسید تولید داخل کشور و منیزیم اکسید (MgO)، روغن دی اکتیل فتالات (DOP)، تترامتیل تیورام دی سولفید(TMTD)، N-سیکلوهگزیل۲- بنزوتیازول سولفونامید (CBS) و ۲- کاپتوایمیدازول (ETU) نوع لاستیک تولیدی شرکت بایر در آمیزه‌ها استفاده شد. الیاف چرم مورد استفاده نیز از یک کارخانه محلی تهیه گردید که پس از یک مرحله کار مکانیکی و ریزتر شدن به کمک آسیاب برای مصرف آماده شد. برخی از ویژگی های الیاف چرم به کار برده شده اندازه‌گیری و ارزیابی شد که نتایج در جدول ۲ آمده است.

دستگاه ها و روش ها

تهیه و تعیین مشخصات آمیزه‌ها

فرمول‌بندی آمیزه‌های تهیه شده بر مبنای NBR، CR و EPDM به ترتیب در جدول های ۳ تا ۵ آمده است. برای اختلاط آمیزه‌ها از غلتک آزمایشگاهی استفاده شد. مشخصات وولکانش هر یک از آمیزه‌ها بر مبنای استاندارد ASTM D۲۰۸۴ با استفاده از دستگاه رئومتر مدل

جدول۳- فرمول بندی آمیزه های تهیه شده بر مبنای NBR.

نمونه / مواد (phr)	N1	N2	N3	N4
الاستومر NBR	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰
دوده (N۳۳۰)	۷۰	۷۰	۷۰	۷۰
روغن DOP	۱۵	۱۵	۱۵	۱۵
روی‌اکسید	۵	۵	-	-
استئاریک‌اسید	۲	۲	-	-
CBS	۲	۲	-	-
TMTD	۲	۲	-	-
گوگرد	۰/۳	۰/۳	-	-
DCP	-	-	۳	۳
الیاف چرم	۰	۵	۰	۵

جدول۴- فرمول بندی آمیزه های تهیه شده بر مبنای CR.

نمونه / مواد (phr)	C1	C2
الاستومر CR	۱۰۰	۱۰۰
دوده (N۳۳۰)	۳۰	۳۰
روی اکسید	۵	۵
منیزیم اکسید	۳	۳
TMTD	۱	۱
ETU	۰/۵	۰/۵
الیاف چرم	۰	۵

ODR ۱۰۰S ساخت شرکت Monsanto (انگلستان) با زاویه نوسان $\pm 3^o$ اندازه‌گیری شد. از منحنی های به دست آمده از آزمون رئومتری مقادیر ماکسیمم و مینیمم گشتاور، زمان برشتگی (t_s) و زمان پخت آمیزه‌ها (t_{90}) محاسبه گردید.

بر اساس نتایج حاصل از رئومتری، ورقه‌هایی با ضخامت ۲ و ۶mm به روش قالب‌گیری فشاری در پرس با دمای 150^oC و فشار ۷۰bar در زمان مناسب پخت شدند. خواص استحکامی ورقه‌های پخت شده از هر نمونه با توجه به استاندارد ASTM D۴۱۲ و با استفاده از دستگاه کشش Instron ۱۰۲۶ بررسی شد. برای هر نمونه ازدیاد طول تا پارگی و استحکام کششی اندازه‌گیری گردید. نتایج ارائه شده در جدول‌ها در هر مورد میانگین نتایج برای سه آزمونه است.

سختی نمونه های پخت شده با توجه به استاندارد ASTM D۲۲۴۰ و

جدول۵- فرمول بندی آمیزه های تهیه شده بر مبنای EPDM.

نمونه / مواد (phr)	E1	E2
الاستومر EPDM	۱۰۰	۱۰۰
دوده (N۳۳۰)	۵۰	۵۰
روغن پارافینی	۱۰	۱۰
روی اکسید	۵	۵
استئاریک اسید	۱	۱
گوگرد	۱/۵	۱/۵
MBT	۰/۷	۰/۷
TMTD	۱/۵	۱/۵
الیاف چرم	۰	۵

جدول۶- نتایج بررسی ویژگی های وولکانش آمیزه ها.

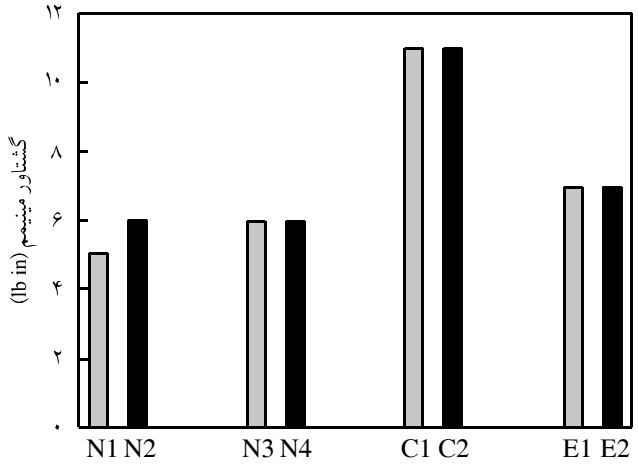
نمونه / مواد (phr)	N1	N2	C1	C2	E1	E2	N3	N4
گشتاورمینیمم (lb in)	۵	۶	۱۱	۱۱	۷	۷	۶	۶
گشتاورماکسیمم (lb in)	۳۵	۳۹	۷۹	۸۵	۶۶	۶۶	۷۲	۸۰
گشتاور ماکسیمم - مینیمم (lb in)	۳۰	۳۳	۶۸	۷۴	۵۹	۵۹	۶۶	۷۴
زمان بهینه پخت t_{90} (min)	۵/۶	۵/۷	۱۱/۲	۹/۸	۶/۲	۶/۶	۵/۴	۶/۵
زمان برشتگی t_s (min)	۲/۶	۲/۴	۱/۴	۱/۶	۱/۸	۱/۸	۱/۴	۱/۶

با استفاده از دستگاه سختی‌سنج Zwick (آلمان) و وزن مخصوص آمیزه‌ها با استفاده از دستگاه چگالی‌سنج Wallace (انگلستان) که بر مبنای قانون ارشمیدس طراحی شده است، اندازه‌گیری شد. همچنین، آزمون جهندگی با توجه به استاندارد DIN ۵۳۵۱۲ با استفاده از دستگاه Frank (آلمان) و آزمون مقاومت سایشی بر مبنای استاندارد DIN ۵۳۵۱۶ با استفاده از دستگاه Zwick روی نمونه های وولکانیده انجام شد.

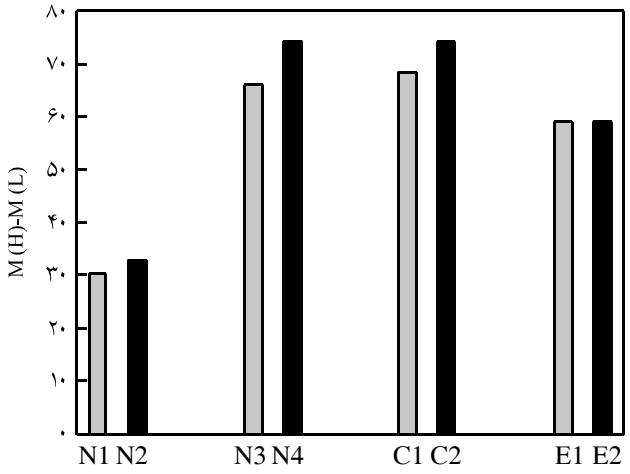
نتایج و بحث

مشخصات پخت

همان گونه که در جدول ۶ و شکل ۱ مشاهده می شود، افزودن الیاف چرم تغییر محسوسی در گشتاور مینیمم در منحنی رئومتری آمیزه‌ها ایجاد نکرده که این به معنی عدم تأثیر روی فرایندپذیری آنهاست.

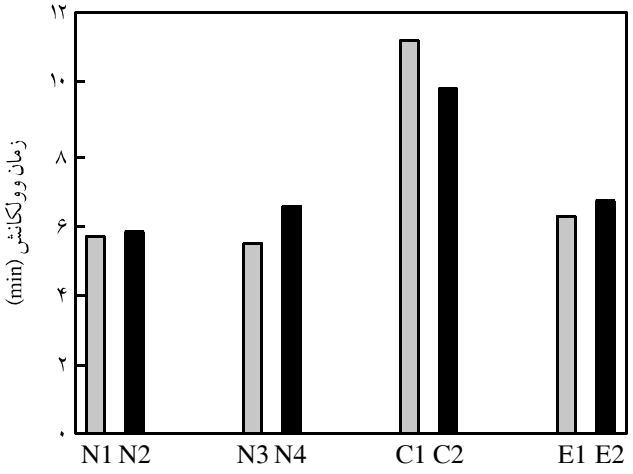


شکل۱- اثر افزودن الیاف چرم بر گشتاور مینیمم آمیزه ها.

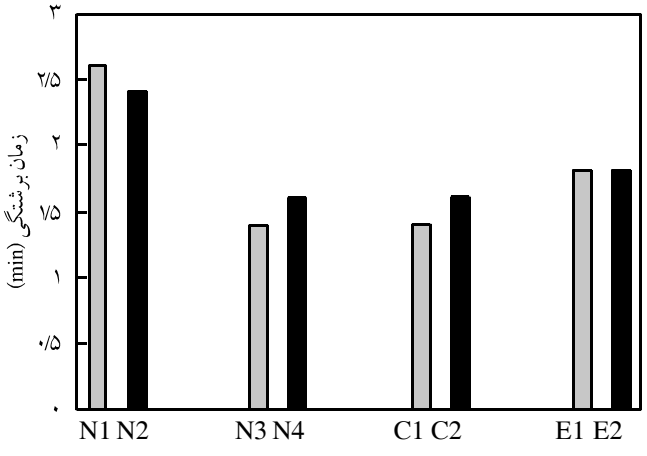


شکل ۲- اثر افزودن الیاف چرم بر میزان افزایش گشتاور آمیزه ها.

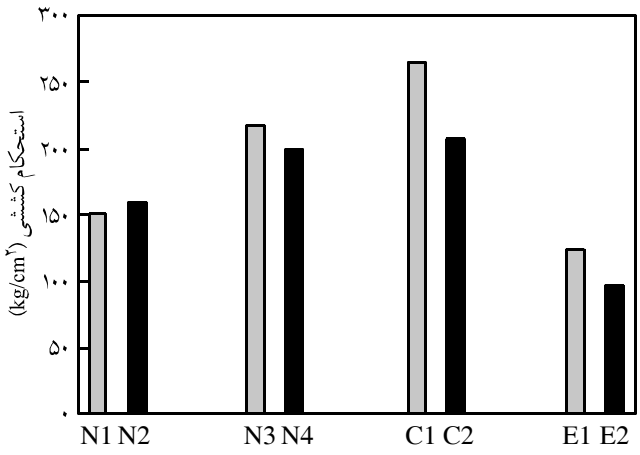
ماکسیمم گشتاور و همچنین اختلاف بین ماکسیمم و مینیمم گشتاور در منحنی رئومتری آمیزه‌های حاوی CR یا NBR به هنگام استفاده از ۵phr الیاف چرم در مقایسه با آمیزه های مشابه و فاقد الیاف چرم افزایش می یابد، در حالی که این تغییر برای لاستیک EPDM به چشم نمی خورد (جدول ۶ و شکل ۱). این موضوع می تواند با حضور گروه‌های قطبی CO در الیاف چرم، Cl در لاستیک کلروپرن و CN در لاستیک NBR مرتبط باشد و این که با توجه به قطبی بودن الیاف چرم، سازگاری بین الیاف چرم با لاستیک های قطبی کلروپرن و آکریلو نیتریل - بوتادی ان در مقایسه با لاستیک EPDM بیشتر است و قرار گرفتن این آمیزه‌ها در شرایط دمایی بالا و شرایط وولکانش، موجب تقویت چسبندگی بین مرزی لاستیک و الیاف شده و افزایش گشتاور را سبب می گردد. ضمن آن که گروه های OH و COOH در الیاف چرم می توانند بر فرایند پخت اثرگذار باشند و بازده آن را افزایش دهند.



شکل ۳- اثر افزودن الیاف چرم بر زمان پخت آمیزه ها.



شکل ۴- اثر افزودن الیاف چرم بر زمان برشتگی آمیزه‌ها.



شکل ۵- اثر افزودن الیاف چرم بر استحکام کششی آمیزه‌ها.

پخت لاستیک NBR با سامانه پخت پروکسیدی نیز تغییری در مینیمم گشتاور ایجاد نکرده است، ولی همانند سامانه پخت گوگردی اختلاف بین گشتاور ماکسیمم و مینیمم افزایش یافته است (شکل ۲). بنابراین، تغییر در گشتاور ماکسیمم بیشتر ناشی از سازگاری الیاف چرم با لاستیک‌های قطبی است. بر اساس نتایج نشان داده شده در شکل‌های ۳ و ۴، افزودن الیاف چرم تغییر قابل توجهی در زمان برشتگی برای لاستیک NBR پخت شده با سیستم گوگردی و لاستیک EPDM ایجاد نمی‌کند، ولی در مورد لاستیک پخت شده با پروکسید و همچنین CR پخت شده با سیستم اکسید فلزی زمان برشتگی به مقدار کمی افزایش می‌یابد. بنابراین، میزان اثر الیاف چرم بر ویژگی‌های وولکانش به نوع سامانه پخت به کار رفته بستگی دارد.

خواص مکانیکی

خواص فیزیکی و مکانیکی آمیزه‌های پخت شده در جدول ۷ آمده است.

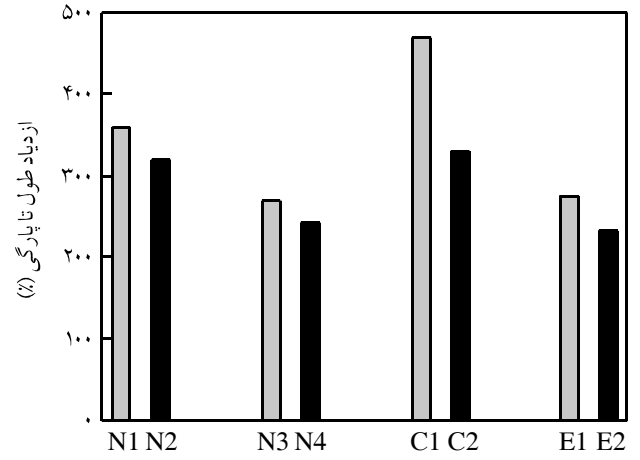
جدول ۷- خواص فیزیکی و مکانیکی آمیزه‌های وولکانیده.

نمونه / مواد (phr)	N1	N2	C1	C2	E1	E2	N3	N4
استحکام کششی (kg/cm²)	۱۵۱	۱۶۰	۲۶۵	۲۰۸	۱۲۵	۹۷	۲۱۸	۲۰۰
ازدیاد طول تا پارگی (٪)	۳۶۰	۳۲۰	۴۷۰	۳۳۰	۲۷۵	۲۳۰	۲۷۰	۲۴۰
سختی (شور A)	۶۶	۷۷	۶۲	۷۲	۶۲	۶۸	۷۰	۷۴
چگالی	۱/۱۹	۱/۲۰	۱/۴۰	۱/۴۰	۱/۰۵	۱/۰۵	۱/۲	۱/۲
جهندگی(٪)	۳۰	۲۹	۵۴	۵۲	۵۸	۵۶	۳۲	۳۲
سایش	۱۰۳	۱۲۶	۷۰	۹۳	۹۸	۱۲۸	۸۴	۱۲۱

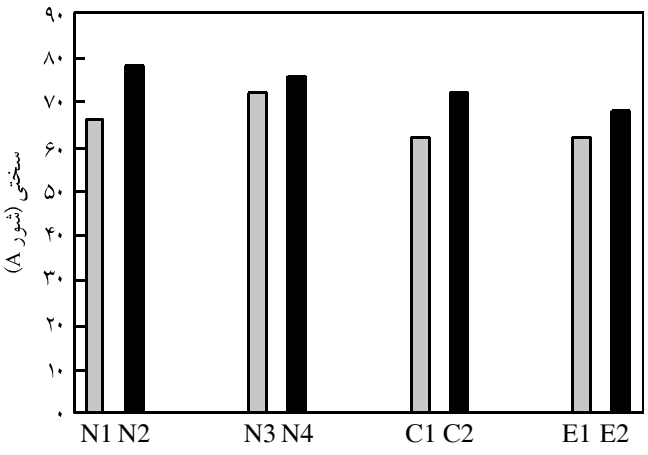
افزایش استحکام کششی در آمیزه NBR پخت شده با سامانه پخت گوگردی ناشی از سازگاری بیشتر NBR با الیاف چرم به دلیل نزدیک بودن قطبیت این دو ماده و تمرکز تنش کمتر است. درضمن، وجود الیاف چرم می‌تواند باعث افزایش آرایش‌یافتگی زنجیرهای الاستومری در جهت اعمال تنش و استحکام کششی بیشتر شود. کاهش استحکام کششی در CR و EPDM نتیجه تمرکز تنش بیشتر به دلیل سازگاری کمتر الیاف چرم با این پلیمرها در مقایسه با NBR است (شکل ۵).

ازدیاد طول تا پارگی در تمام موارد با افزودن ۵ قسمت الیاف چرم به الاستومرها کاهش نشان می‌دهد (شکل ۶) که ناشی از سختی بیشتر الیاف چرم نسبت به لاستیک است.

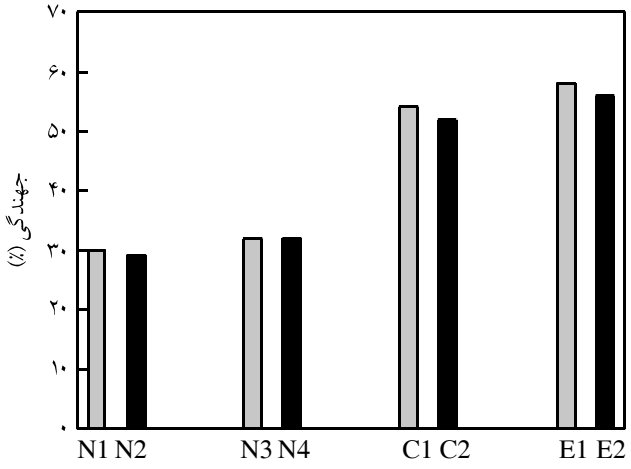
سختی نمونه‌های وولکانیده در تمام موارد افزایش نشان داده که احتمالاً به دلیل بیشتر بودن سختی ذرات چرم نسبت به ماتریس‌های پلیمری و نیز تغییر در چگالی اتصالات عرضی است (شکل ۷). نکته



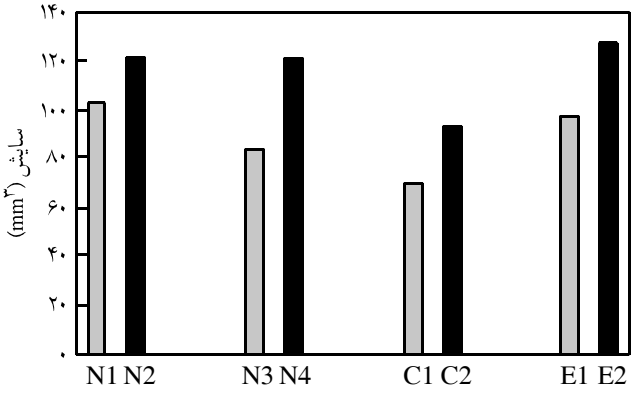
شکل ۶- اثر افزودن الیاف چرم بر ازدیاد طول تا پارگی آمیزه‌ها.



شکل ۷- اثر افزودن الیاف چرم بر سختی آمیزه‌ها.



شکل ۸- اثر افزودن الیاف چرم بر جهندگی آمیزه‌ها.



شکل ۹- اثر افزودن الیاف چرم بر مقاومت سایشی آمیزه‌ها.

قابل توجه این است که افزودن الیاف چرم به ماتریس‌های پلیمری علاوه بر افزایش قابل توجه سختی آمیزه‌ها تغییری در چگالی آمیزه‌ها به وجود نیاورده است. این موضوع استفاده از الیاف چرم را به عنوان عامل افزایش دهنده سختی بیشتر مورد توجه قرار می‌دهد.

با افزودن الیاف چرم به آمیزه‌ها جهندگی در آمیزه‌ها تا حد کمی کاهش یافته و مقدار سایش آنها افزایش نشان می‌دهد (شکل‌های ۸ و ۹) که این امر با توجه به افزایش سختی این آمیزه‌ها قابل توجیه است. مقایسه نتایج آزمون‌ها برای NBR پخت شده با سامانه گوگردی و NBR پخت شده با پروکسید نشان می‌دهد که استفاده از الیاف چرم در مورد آمیزه‌های NBR با سامانه پخت گوگردی نتایج مناسب‌تری را به همراه دارد.

نتیجه گیری

بر اساس نتایج به دست آمده در این پژوهش، با افزودن الیاف چرم به آمیزه، سختی در آمیزه‌های لاستیکی تهیه شده بر مبنای NBR، CR و EPDM به مقدار قابل توجهی افزایش می‌یابد. الیاف چرم با لاستیک NBR سازگاری بیشتری نشان می‌دهد و این سازگاری سبب افزایش تفاوت ماکسیمم و مینیمم گشتاور در منحنی رئومتری به هنگام استفاده از الیاف چرم در این لاستیک می‌گردد. این تغییر به ویژه در سامانه پخت گوگردی در مقایسه با سامانه پخت پروکسیدی برای NBR به چشم می‌خورد که نمایانگر وابستگی اثر الیاف چرم بر خواص آمیزه به نوع سامانه پخت به کار رفته است.

خواص استحکامی در لاستیک CR و لاستیک EPDM با مصرف الیاف چرم تا حدی کاهش می‌یابد که می‌تواند ناشی از سازگاری کمتر الیاف چرم با این لاستیک‌ها باشد. ضمن آن که سامانه پخت اکسید فلزی به کار برده شده در CR نیز بی‌اثر نیست. جهندگی در همه آمیزه‌ها با مصرف الیاف چرم تا حدودی کاهش و مقدار سایش افزایش می‌یابد.

به طور کلی، افزودن الیاف چرم به آمیزه‌های لاستیکی سختی آنها را تا حد قابل توجهی پس از وولکانش افزایش می‌دهد، بدون آن که در گرانروی اولیه آمیزه خام و چگالی آن تغییری ایجاد شود. بنابراین، ماده یاد شده با خواص ویژه خود می‌تواند به عنوان یک افزودنی برای افزایش سختی مورد استفاده قرار گیرد.

تشکر و قدردانی

از جناب آقای مهندس ایرانمهر، مدیر محترم واحد تکنولوژی و تحقیقات شرکت ایران یاسا (تایر و رابر) که با همراهی خود امکانات انجام این تحقیق را فراهم کردند، تشکر و قدردانی می شود.

مراجع

1. Ahmadi B., *The Chemistry of Skin and Leather,* Mohit, Tehran, 193-216, 1987.
2. Alexander K.T.W., Corning D.R., Cory N.J., Donohue V. J. and Sykes R.L., Environmental and Safety Isuue-Clean Technology and Environmental Auditing, *J. Soc. Leather Technol. Chem.,* **76**, 17-23, 1992.
3. Bauer D.H., Conrad E.T. and Lofy R.J., Solid Waste Managemant Practices in the Leather Tanning Industry, *J. Am. Leather Chem. Technol. Ass.,* **72**, 270, 1977.
4. Ramraj B., Mechanical and Thermal Properties of ABS and Leather Waste Composites, *J. Appl. Polym. Sci.,* **101**, 3062-3066, 2006.
5. Przepi rkowska A., Prochoń M., Zaborski M., Zakowska Z. and Piotrowska M., Biodegradable Protein-Containing Elastomeric Vulcanizates, *Rubber Chem. Technol.,* **78**, 868-879, 2005.
6. Ravichandran K. and Natchimuthu N., Vulcanization Characteristics and Mechanical Properties of Natural Rubber-Scrap Rubber Compositions Filled with Leather Particles, *Polym. Int.,* **54**, 553-559, 2005.
7. Babanas K., Tarantili P.A. and Andreopoulos A.G., Plastisized Poly(vinyl chloride) Filled with Waste Leather Particles, *J. Elastomers Plast.,* **33**, 72-85, 2001.
8. Tomas J.M.S., Torres A.C. and Lucero M.A., Extrusion and Mechanical Charactrization of PVC-Leather Fibre Composites, *Polym. Compos.,* **19**, 431-439, 1998.
9. Zenc J., Schlup J.R., Fan L.T., Synthesis and Mechanical Properties of Leather-Epoxy Interpenetrating Polymer Networks, *J. Appl. Polym. Sci.,* **78**, 1224-1232, 2000.
10. Nakajima Y., Isobe T. and Senna M., Properties of Composite Film Comprising Surface Modified Fine Collagen Particles Dispersed in Polyurethane Matrix, *J. Appl. Polym. Sci.,* **63**, 1693-1700, 1997.