

VALORACIÓN DE ACETINAS COMO REEMPLAZO PARCIAL DE ACEITE NAFTÉNICO EN COMPUESTOS DE CAUCHO SBR1502¹

ASSESSMENT OF ACETINES AS A PARTIAL REPLACEMENT OF NAFTENIC OIL IN SBR1502 COMPOSITES

Arnoldo Emilio Delgado Tobón²
Esperanza Rodríguez Carmona³

DOI: <https://doi.org/10.18041/1909-2458/ingeniare.28.6082>

RESUMEN

En esta investigación, glicerina grado técnico proveniente de la industria del biodiesel se esterificó para obtener mono, di, tri acetil gliceroles. Se empleó ácido acético glacial y resina de intercambio iónico Amberlyst®15 como catalizador heterogéneo para llevar a cabo la reacción. Acetil gliceroles fueron probados para reemplazar parcialmente hasta 10 partes en peso de aceite nafténico en formulaciones de caucho SBR1502 reforzado con sílica precipitada. Se usó peróxido de dicumilo para curar los compuestos. Se realizaron ensayos de reometría a los compuestos antes de ser curados. La resistencia a la tracción, elongación a rotura y resistencia al desgarre fueron evaluados para los compuestos curados. Se determinó que la adición de 10 phr de acetil gliceroles afectó levemente el torque mínimo y la resistencia a la tracción.

Palabras clave: Acetinas; Compuestos; Entrecruzamiento; Esterificación; Glicerina; SBR.

ABSTRACT

In this investigation, technical grade glycerin as a byproduct of the biodiesel industry was esterified to obtain mono, di, tri acetyl glycerols. Glacial acetic acid and ion exchange resin Amberlyst®15 was used as a heterogeneous catalyst to perform the reaction. Acetyl glycerols were tested to partially replace up to 10 parts by weight naphthenic oil in SBR 1502 composites reinforced with precipitated silica. Dicumyl peroxide was used as a crosslinker agent. The rheometer testing was done at rubber blends before prior to curing. Tensile strength, elongation at break and tear strength were evaluated for cured composites. It was determined that the addition of 10 phr of acetyl glycerols slightly affected the minimum torque and tensile strength.

Keywords: Acetines; Composites; Crosslinking; Esterification; Glycerol; SBR.

¹ Proyecto de Investigación INV-ING-2993 vigencia 2019-2020 financiado por La Vicerrectoría de Investigaciones de La Universidad Militar Nueva Granda, Bogotá-Colombia. Grupo de Investigación Energía Alternativa. Investigador Líder: Arnoldo Emilio Delgado Tobón

² Ing. Mecánico. Magíster en Ing. Mecánica. Profesor Asociado del Programa Ingeniería Mecatrónica de La Universidad Militar Nueva Granada. Bogotá-Colombia, Orcid: 0000-0002-8743-8958, email: arnoldo.delgado@unimilitar.edu.co

³ Ing. Mecánica. Magíster en Docencia Universitaria. Profesora Asociada del Programa de Ingeniería Industrial de La Universidad Militar Nueva Granada. Bogotá-Colombia, Orcid: 0000-0003-2915-6829, email: esperanza.rodriguez@unimilitar.edu.co

1. INTRODUCCIÓN

El incremento en la producción de biodiesel a escala mundial ha traído como consecuencia un aumento considerable de las existencias de glicerina, la cual se genera como subproducto de la síntesis de este biocombustible [1] [2]. Sin embargo, este tipo de glicerina no puede reemplazar la del grado farmacéutico USP (99.5%) debido a los altos costos que implica la purificación [3] [4]. La glicerina que se extrae de la corriente del biodiesel es tóxica por la presencia de metanol, jabones y sales orgánicas e inorgánicas [5]. A nivel industrial la purificación se realiza para llevar la glicerina hasta grado técnico (GT) con pureza mín. 97.5% [6] [7] [8].

La GT se valoriza por medio de la modificación química para producir biopolímeros, resinas alquílicas, fertilizantes y precursores químicos de alta importancia como 1,3-propanodiol, ácido succínico [1] [9], glicerol carbonatado [10] y acetil gliceroles [11] [12].

En esta investigación, se pretende generar una alternativa de aprovechamiento de GT por medio de la síntesis de mono, di tri acetil gliceroles, esta mezcla de productos se ensayará como potencial plastificante para reemplazar parcialmente el aceite nafténicos en formulaciones de compuestos elaborados con caucho sintético SBR y sílice precipitada. Los aceites nafténicos son derivados del petróleo, altamente contaminantes y no sustentables con el medio ambiente.

2. REVISIÓN DE LA LITERATURA

La purificación de la glicerina cruda generalmente se realiza, tratándola con ácidos inorgánicos (sulfúrico o fosfórico), seguida de un lavado con agua, destilación a vacío y filtrado con carbón activado [8]. También se estudian métodos de purificación combinados, los cuales incluyen destilación a alto vacío, separación de trazas de impurezas con resinas de intercambio iónico y membranas con el fin de obtener glicerina con pureza > 98.9%, sin embargo, estos procesos aún no son factibles desde el punto de vista económico [5].

La modificación química de GT para producir mono, di, tri acetil gliceroles, se verifica por medio de la esterificación con ácido acético, utilizando resina de intercambio iónico como catalizador heterogéneo [13] [14] [15]. En el pasado, se usaba ácido sulfúrico concentrado para catalizar la reacción, sin embargo, por consideraciones de seguridad industrial este ácido ha quedado prácticamente abolido [16]. La esterificación con ácido acético también se conoce con el nombre de “acetilación”. Resinas de intercambio iónico comerciales tipo Amberlyst®15 y 35 son catalizadores eficientes para la producción de acetil gliceroles.

En general, la acetilación de glicerina produce una mezcla de mono, di y tri acetil gliceroles en distinta proporción de cada uno de ellos. Esta relación de productos

depende del mecanismo de reacción, el cual se afecta principalmente por la relación molar de reactivos y el tipo de catalizador. El tiempo y temperatura son parámetros que influyen principalmente el grado de conversión de la glicerina. Una relación molar ácido acético/glicerina equivalente a 4/1 o menor producirá mono y di acetil glicerol en mayor cantidad, mientras que la relación molar 9/1 permitirá obtener principalmente tri-acetil glicerol.

Mono, di, tri-acetil glicerol tienen varias denominaciones en la literatura, a nivel comercial se conocen con el nombre de "acetinas". Estos ésteres tienen alto punto de ebullición (258-280 °C), densidad (1.16-1.21 g/cm³) [17].

El alto punto de ebullición de las acetinas y su carácter oleoso permiten considerarlas para evaluarlas como plastificantes para elastómeros. En general los compuestos de caucho requieren de plastificantes (aceites nafténicos y aromáticos) para mejorar la dispersión de cargas, aumentar la fluidez del compuesto (en crudo, antes de ser vulcanizado) y para disminuir costos [18] [19]. La adición de plastificantes puede ocasionar pérdida de propiedades mecánicas al compuesto de caucho en especial las relacionadas con la resistencia a la tracción y al desgarre. El caucho estireno butadieno SBR 1502 es el caucho sintético de mayor uso a nivel general, se emplea en las industrias llanteras, calzado, pisos, bandas transportadoras [19] [20].

3. METODOLOGÍA

3.1. Materiales

Reactivos para síntesis de acetinas: GT (97,6%), tolueno (99,6%) y ácido acético glacial (99%) fueron comprados en la tienda El Alquimista[®] (Colombia); resina de intercambio iónico Amberlyst15[®] fue adquirida a Sigma Aldrich[®] (USA). Ingredientes para la elaboración de compuestos: SBR: Buna SE 1502H (Arlanxeo[®]-Brasil), Rubbersil[®] RS200 (Glassven[®]-China), ácido esteárico doble prensado (Dersa[®]-Colombia), antioxidante Vulkanox[®] DSF (Lanxess[®]-Brasil), Perkadox[®] BC-FF (Akzo Nobel[®]-USA), Delta Oil[®] 325 (Delta Oil-Colombia) fueron comprados al proveedor Gomafina[®] Ltda. (Colombia).

3.2. Síntesis de acetinas

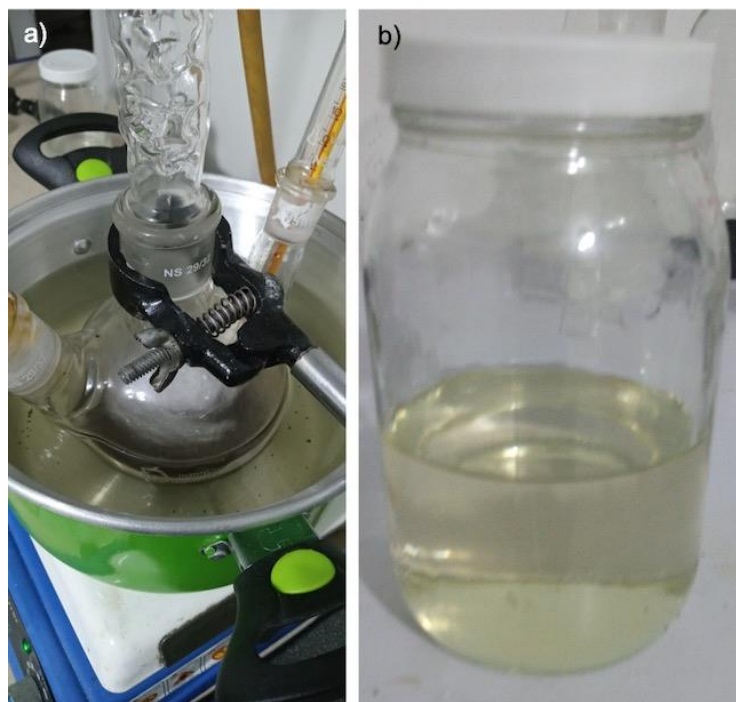
La acetilación se llevó a cabo en un reactor de vidrio de 500 cm³ con tres bocas, equipado con manta de calentamiento y agitación magnética, baño térmico de aceite, termómetro, torre de fraccionamiento tipo vigreux, accesorio dean stark para retirar el agua producida en la reacción, condensador (ver Figura 1a). Inicialmente se colocaron en el balón: 23.0 gramos de GT + 135.1 gramos de ácido acético + 138 gramos de tolueno, cuando el sistema alcanzó la temperatura de 95 °C se adicionaron 2.55 gramos de Amberlyst[®]15, dando inicio a la reacción. La máxima temperatura alcanzada fue 110 °C. La reacción se llevó a cabo a una presión 560 mm Hg, el tiempo de acetilación fue 4.5 horas. Tolueno fue usado como agente de arrastre para eliminar el agua generada en la reacción y para remover el exceso de ácido acético al final. Las acetinas fueron lavados con agua y luego

sometidas a roto-evaporación durante 2 horas para eliminar la humedad y trazas de ácido acético (ver Figura 1b).

3.3. Diseño de compuestos (fórmulas)

Se realizaron tres formulaciones según se observa en la Tabla 1. La sigla phr significa: partes en peso de cualquier ingrediente por cada 100 partes de SBR. Todos los compuestos fueron formulados con 20 phr de plastificante + 50 phr de silica + aditivo + agente de curado. El compuesto control tiene 20 phr de aceite nafténico (BR/20N/0A). El segundo compuesto fue formulado reemplazando 33.3% del aceite nafténico por acetinas, equivalente a adicionar 15 phr de nafténico y 5 phr de acetinas (SBR/15N/5A). En la tercera fórmula se reemplazó un 50% del aceite nafténico por acetinas, lo cual implica que se adicionaron 10 phr de ambos aceites (SBR/10N/10A).

Figura 1. a) Acetilación. b) acetinas



Fuente: Los autores

Las formulaciones corresponden a un diseño experimental de un factor con tres niveles, donde el factor es la presencia de acetinas en el compuesto y los niveles corresponden a las concentraciones de acetinas en phr. Las variables de respuesta fueron: a) parámetros de reometría: torque mínimo (M_L), torque máximo (M_H), tiempo de scorch (t_{S2}) y tiempo de curado (t_{90}); b) propiedades mecánicas: resistencia a la tracción; elongación a rotura y resistencia al desgarre.

Tabla 1. Formulaciones de compuestos SBR/Acetas

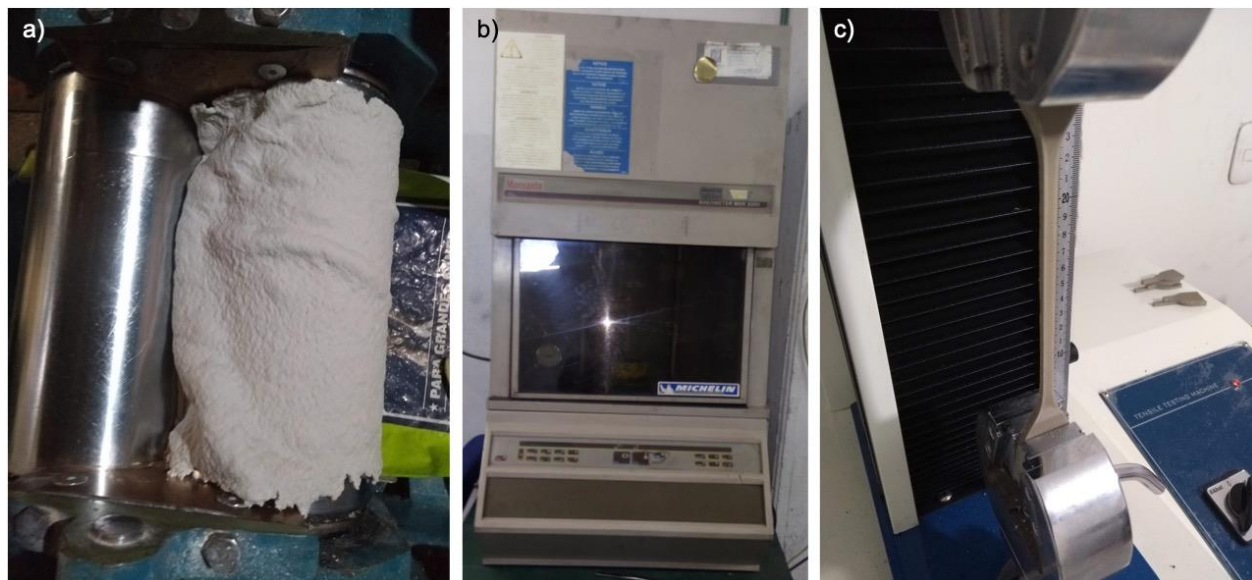
Ingrdientes (phr)	Control	SBR/15N/5A	SBR/10N/10A
SBR1502	100	100	100
Silica precipitada	50	50	50
Aceite nafténico	20	15	10
Acetas	0	5	10
Acido esteárico	1	1	1
Antioxidante DSF	1	1	1
Peroxido de dicumilo	0.9	0.9	0.9

Fuente: Los autores

3.4. Elaboración de compuestos

Cada uno de los compuestos fueron elaborados en un molino de laboratorio con capacidad de mezcla igual a 1000 cm³, equipado con dos rodillos de 14 cm de diámetro y 32 cm de longitud, la relación de fricción entre ambos rodillos fue 1.42. Inicialmente se masticó SBR1502 en los rodillos hasta formar banda (ver Figura 2a), enseguida se agregaron lentamente la sílica y los plastificantes, posteriormente se añadieron el ácido esteárico y antioxidante, la mezcla entonces se homogenizó, faltando dos minutos para finalizar el mezclado se adicionó el peróxido de dicumilo, el tiempo total de proceso fue 10 minutos.

Figura 2. a) Molino de rodillos. b) Reómetro c) Maquina universal de tensión



Fuente: Los autores

El curado de los compuestos se realizó empleando la técnica de moldeo por compresión en una prensa vulcanizadora a escala de laboratorio. Las láminas para determinar de resistencia al rasgado, tracción, elongación y resistencia al desgarre fueron curadas en un molde de área 15x15 cm con espesor de 3 mm a 160 °C, el tiempo de curado fue 8 minutos.

3.5. Ensayo de reometría

Los parámetros de reometría para los compuestos previo al proceso de curado en el molde fueron determinados siguiendo la norma ASTM D2084-17. Se usó un reómetro de disco oscilante Monsanto® MDR 2000TM (USA), las curvas de reometría se corrieron a 160 °C y tiempo de prueba de 10 minutos (ver Figura 2b).

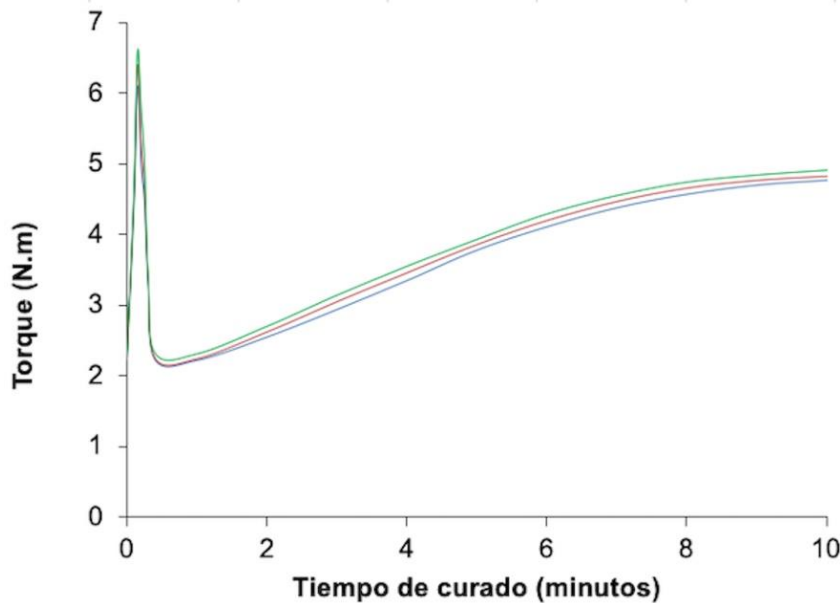
3.6. Determinación de propiedades de tensión y rasgado

Los ensayos de tracción/elongación y resistencia al desgarre fueron medidos para los compuestos curados aplicando las normas ASTM D412-06A y ASTM D624-00 respectivamente. Las probetas con geometría tipo I para la prueba de tensión y tipo B para el ensayo de desgarre, se obtuvieron troquelando las láminas curadas. Se utilizó una maquina universal de tensión KJ 1065B Kejian Instruments®-China (ver Figura 2c). Los parámetros de los ensayos fueron: desplazamiento del cabezal 80 mm/minuto, temperatura 23 °C, humedad relativa 50%. Tres (3) probetas fueron ensayadas para cada compuesto.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Estado de curado de compuestos

Figura 3. Reometrias de los compuestos tomadas a 160 °C: — Control — SBR/15N/5A — SBR/10N/10A



Fuente: Los autores

El caucho SBR1502 tiene la habilidad de ser reticulado con azufre (vulcanización) y/o con peróxidos (curado). Las curvas de reometría y los parámetros de curado se muestran en la Figura 3 y Tabla 2, estos valores cambian según la temperatura, por tanto se deben reportar junto con la temperatura del ensayo de reometría. Las curvas obtenidas experimentalmente presentan una pendiente ligeramente creciente, sin cambios fuertes, significa que el reticulado del compuesto es progresivo, la forma geométrica de las curvas son características de compuestos de caucho curados con peróxido [21].

t_{s2} indica el tiempo que tiene el material para soportar la temperatura antes que empiece a reticular [21] [22]. t_{s2} por tanto permite establecer el periodo en que un compuesto de caucho puede fluir y llenar las cavidades dentro del molde (a una determinada temperatura) sin que se comience una reticulación prematura la cual limita la fluidez.

Tabla 2. Parámetros de reometria de los compuestos SBR/acetinas tomados a 160 °C

Compuesto	Torque mínimo M_L (Nm)	Torque máximo M_H (Nm)	Tiempo de scorch t_{s2} (min)	Tiempo de cura t_{90} (min)
SBR/0 acetinas	2.22	4.77	0.92	9.36
SBR/5 acetinas	2.24	4.83	0.88	9.21
SBR/10 acetinas	2.31	4.92	0.9	9.43

Fuente: Los autores

No se observó variaciones significativas en tiempo de scorch al adicionar acetinas (hasta 10 phr) en reemplazo parcial de aceite naftenico con respecto al valor de t_{s2} arrojado por el compuesto patrón.

El tiempo de curado t_{90} indica que el período necesario para completar un 90% de curado, en términos prácticos sirve para establecer el tiempo de moldeo de un compuesto, el 10% adicional de reticulación para completar el curado se logra con el calor residual que posee el compuesto al salir del molde [21] [22]. En este estudio no se observó un cambio significativo del t_{90} de los compuestos. La adición de acetinas no afectó este parámetro comparativamente frente al Control.

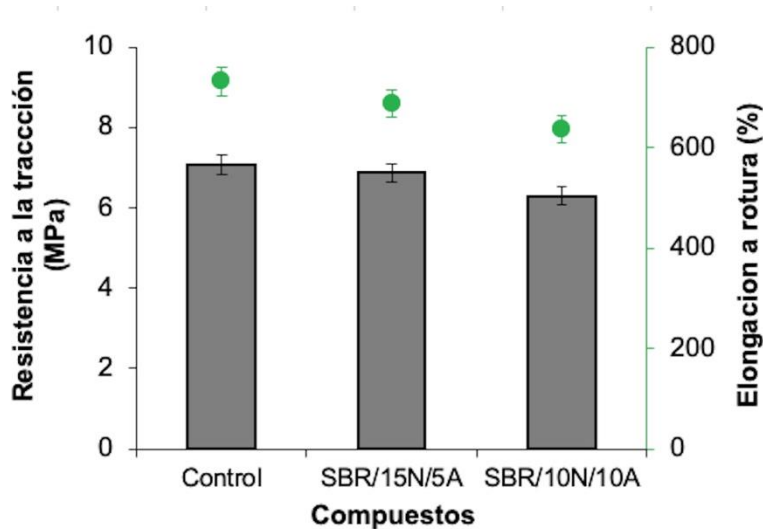
El torque mínimo (M_L) está relacionado con la viscosidad del compuesto sin reticular, por tanto es un parámetro que permite establecer de manera indirecta la fluidez de la mezcla. A mayor M_L menor será la capacidad que tiene el compuesto para llenar un molde, el valor de M_L es un criterio para controlar la calidad de procesos de mezcla y de formulación [21]. Se observó un leve aumento del M_L en 4% para el compuesto formulado con 10 phr de acetinas SBR/10N/10A con respecto al Control. El incremento del torque mínimo indica un aumento la viscosidad de los compuestos sin curar, lo cual significa que las acetinas no tuvieron un desempeño como plastificante con respecto al aceite nafténico, probablemente debido a que no existe una compatibilidad entre el SBR y las acetinas.

El torque máximo (M_H) es proporcional al nivel de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas del caucho [21]. La adición de acetinas no influyó significativamente en el valor de M_H con respecto al Control (ver Tabla 2).

4.2. Resistencia a la tracción de compuestos curados

La Figura 4 muestra las propiedades de resistencia a la tracción y elongación a rotura de los compuestos curados. La resistencia a la tracción mide la máxima capacidad que tiene un material de soportar esfuerzos. En general se encontraron valores relativamente altos para la resistencia a la tracción (tensión máxima) en cada uno de los compuestos debido a la presencia de sílica precipitada RS200 (50 phr), la cual es la carga inorgánica blanca de alto poder reforzante para cauchos debido a que esta posee pequeño tamaño de partícula equivalente a un área superficial BET(170-200 m^2/g) [21]. El más alto valor encontrado de resistencia a la tracción fue para el compuesto Control (7.07 MPa).

Figura 4. Propiedades de tracción y elongación a rotura



Fuente: Los autores

La adición de acetinas hasta 5 phr no afectó significativamente el valor de la resistencia a la tracción. Al aumentar la cantidad de acetinas hasta 10 phr se observó una disminución significativa del 11% del valor de la propiedad con respecto al compuesto Control, posiblemente el descenso del valor de tracción del compuesto SBR/10N/10A fue debido a la incompatibilidad entre el SBR y las acetinas, el cual es mas evidente si se incrementa la cantidad de acetinas en la formulación.

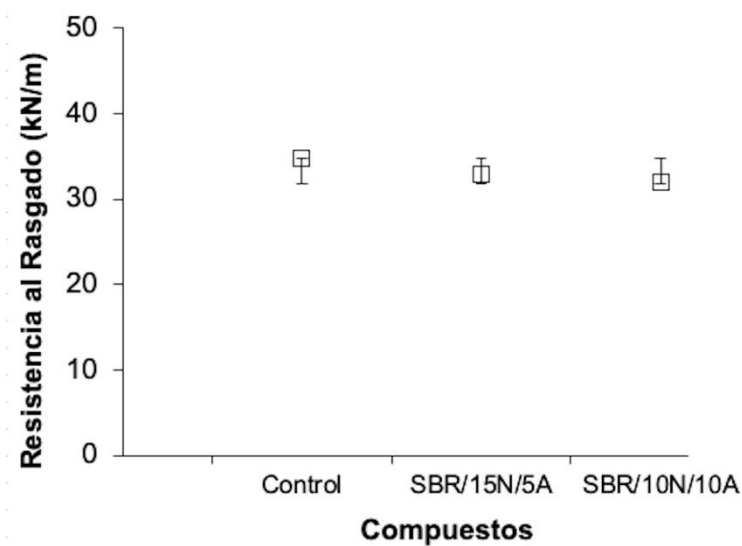
4.3. Elongación a rotura de compuestos curados

La elongación mide la habilidad que tienen los compuestos de caucho para estirarse varias veces con respecto a su longitud original, es una propiedad importante de los elastómeros. La elongación a rotura es el máximo estiramiento que soporta el compuesto antes de romperse [21] [22]. Se obtuvo el valor mas alto de elongación para el compuesto Control. Se observó en la Figura 2 que la adición de acetinas para reemplazar 5phr de aceite nafténico no afectó significativamente el valor de la propiedad. Sin embargo al reemplazar 10 phr de aceite naftenico por acetinas se produjo una disminución de la propiedad en 13% contra el compuesto Control. La causa puede estar asociada a la no existencia de compatibilidad entre SBR y las acetinas.

4.4. Resistencia al desgarre de compuestos curados

El desgarre mide la capacidad de un caucho para resistir la propagación de una incisión, los resultados de esta propiedad se muestran en la Figura 5. En general los compuestos de caucho formulados con sílica precipitada con área superficial mayor a 170 m²/g ofrecen buen desempeño frente a la resistencia al desgarre. No se observó efecto significativo alguno al reemplazar hasta 10 phr de aceite nafténico por acetinas.

Figura 5. Resistencia al desgarre de los compuestos curados



Fuente: Los autores

5. CONCLUSIONES

Acetil glicerol obtenidos a partir de glicerina grado técnico se pueden usar en pequeñas cantidades (<10 phr) para elaborar compuestos de caucho SBR con silica precipitada, con el objetivo de reemplazar parcialmente el aceite nafténico. Con esta cantidad de acetinas en los compuestos no se alteró significativamente los valores de las propiedades de elongación a rotura y resistencia al desgarre. Sin embargo, al formular las acetinas a nivel de 10 phr de acetinas disminuyó significativamente la resistencia a la tracción y se aumentó la viscosidad del compuesto siendo un claro indicio de que las acetinas no se comportaron como plastificante en compuestos de caucho sintético SBR.

6. REFERENCIAS

- [1] E. Kaya and N. Oktar. (2019). Production of value-added chemicals from esterification of waste glycerol over MCM-41 supported catalysts. *Green Process Synth.* 8 (1), pp. 128–134. <https://doi.org/10.1515/gps-2018-0034>
- [2] H.W. Tan, A.R. Aziz, and M. Aroua. (2013). Glycerol production and its applications as a raw material: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 27, pp. 118–127. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.035>
- [3] A. Rodrigues, J. C. Bordado, and R. G. Dos Santos. (2017). Upgrading the glycerol from biodiesel production as a source of energy carriers and chemicals - A technological review for three chemical pathways. *Energies.* 10 (11), pp. 1–36. <https://doi.org/10.3390/en10111817>

- [4] M. Sinaga, G. Rico, A. Nababan, and T. Manullang. (2018). Effect of solvent volume ratio and time extraction of glycerol purification. *Mater. Sci. Eng.* 309 (1), pp. 1–6. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/309/1/012123>
- [5] C.G. Chol, R. Dhabhai, A. Dalai, and M. Reaney. (2018). Purification of crude glycerol derived from biodiesel production process: Experimental studies and techno-economic analyses. *Fuel Process. Technol.* 178 (May), pp. 78–87. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.05.023>
- [6] I. Contreras, E. Avella, J. Sierra, C. Guerrero, and J. Sodr . (2015). Purification of glycerol from biodiesel production by sequential extraction monitored by 1H NMR. *Fuel Process. Technol.* 132, pp. 78–87. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.12.016>
- [7] M. Nanda, Z. Yuan, W. Qin, M. Poirier, and X. Chunbao. (2014). Purification of Crude Glycerol using Acidification: Effects of Acid Types and Product Characterization. *Austin Chemical Engineering.* 1(1), pp. 1–7. www.austinpublishinggroup.com
- [8] F. Carda o, L. J. Gallego, and L.A. Rios. (2011). Refinaci n de la fase glicerina del biodiesel de aceite de palma empleando  cidos minerales. *Informaci n Tecnol gica.* 22 (6), pp. 15–24. <https://doi.org/10.4067/S0718-07642011000600003>
- [9] J. Hern ndez, J. Acevedo, C. Vald s, and F. Posso. (2015). Evaluation of using alternative routes of glycerin obtained in the biodiesel production: a review. *Ingenier a y Desarrollo.* 33 (1), pp. 126–148. <https://doi.org/10.14482/inde.33.1.5573>
- [10] Z. Ishak, N. Sairi, Y. Alias, M. Aroua, and R. Yusoff. (2016). Production of glycerol carbonate from glycerol with aid of ionic liquid as catalyst. *Chem. Eng. J.* 297, pp. 128–138. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.104>
- [11] P. Okoye, A. Abdullah, and B. Hameed. (2017). Synthesis of oxygenated fuel additives via glycerol esterification with acetic acid over bio-derived carbon catalyst. *Fuel.* 209 (July), pp. 538–544. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.08.024>
- [12] S. Kale, S. Umbarkar, M. Dongare, R. Eckelt, U. Armbruster and A. Martin. (2015). Selective formation of triacetin by glycerol acetylation using acidic ion-exchange resins as catalyst and toluene as an entrainer. *Appl. Catal. A Gen.* 490, pp. 10–16. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.10.059>
- [13] M. Aghbashlo, M. Tabatabaei, H. Jazini, and H. Ghaziaskar. (2018). Exergoeconomic and exergoenvironmental co-optimization of continuous fuel additives (acetins) synthesis from glycerol esterification with acetic acid using

Amberlyst 36 catalyst. *Energy Convers. Manag.* 165 (January), pp. 183–194.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.03.054>

- [14] A. Cornejo, I. Barrio, M. Campoy, J. Lázaro, and B. Navarrete. (2017). Oxygenated fuel additives from glycerol valorization. Main production pathways and effects on fuel properties and engine performance: A critical review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 79 (November), pp. 1400–1413.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.005>
- [15] I. Banu, G. Bumbac, D. Bombos, S. Velea, A. Gălan, and G. Bozga. (2020). Glycerol acetylation with acetic acid over Purolite CT-275. Product yields and process kinetics. *Renew. Energy.* 148, pp. 548–557.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.10.060>
- [16] B. Dalla, H. Decolatti, M. Legnoverde, and C. Querini. (2017). Influence of acidic properties of different solid acid catalysts for glycerol acetylation. *Catalysis Today.* 289, pp. 222–230. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.09.015>
- [17] D.M. Reinoso and G.M. Tonetto. (2018). Bioadditives synthesis from selective glycerol esterification over acidic ion exchange resin as catalyst. *J. Environ. Chem. Eng.* 6 (2), pp. 3399–3407. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.05.027>
- [18] I. Franta. *Elastomers and Rubber Compounding Materials.* 1 Ed. Praga. Czechoslovakia. Elsevier. 1989.
- [19] J.R. White, S.K. De. *Rubber Technologist's Handbook.* 1 Ed. Shawbury. United Kingdom. Rapra Publishers. 2001.
- [20] A. Pușcă, Ș. Bobancu. A. Duță. (2001) Mechanical Properties of Rubber - An Overview. *Bulletin of the Transilvania University of Brașov.* 3 (52), pp. 107-114.
- [21] J.S. Dick. *Rubber Technology. Compounding and Testing for Performance.* 2 Ed. Munich. Germany. Hanser Publishers. 2004.
- [22] J.S. Dick. *Basic Rubber Testing: Selecting Methods for a Rubber Test Program.* 1 Ed. New York. USA. ASTM. 2004.