

CARACTERIZACIÓN AVANZADA DE CAUCHO RECICLADO DE NEUMÁTICOS AL FINAL DE SU VIDA ÚTIL

Zenen Zepeda Rodríguez
Zenen.zepeda90@gmail.com

F.M. Salamanca
fms@ictp.csic.es

R. Navarro
rnavarro@ictp.csic.es

R. Herrero
rherrero@ictp.csic.es

A. Fernández-Torres
afortres@ictp.csic.es

J.L. Valentín
jvalentin@ictp.csic.es

Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP-CSIC).

I. INTRODUCCIÓN

En este trabajo se enfrenta al importante reto que suponen los neumáticos que han agotado su vida útil (NFVU). Esta problemática se planea resolver mediante dos actividades: i) Desarrollo de técnicas de caracterización avanzadas de materiales elastoméricos, que permitan la evaluación de la relación estructura-propiedades-método de reciclado y ii) Obtención de una metodología de desvulcanización termo-químico-mecánica que pueda adaptarse fácilmente a los procesos de reciclado actuales y sea fácilmente implantable a procesos industriales sin necesidad de realizar importantes inversiones de capital. Los resultados de esta actividad serán comparados contra los obtenidos mediante métodos de desvulcanización selectivos (nivel laboratorio) para tener conocimiento del alcance obtenido.

Actualmente, el método de reciclado de cauchos más empleado a escala industrial es la reducción de tamaño, obteniendo granulados o polvo de diferentes tamaños, morfologías y naturaleza química dependiendo de la materia prima empleada, la tecnología de molienda y la configuración de los parámetros claves en cada uno de estos tratamientos industriales [1,2]. El polvo de NFVU siempre es utilizado como una carga en materiales poliméricos (incluyendo los cauchos), ya que su estructura entrecruzada no le permite fluir, limitando el contenido admisible de esta materia prima secundaria de acuerdo con la matriz empleada y reduciendo las prestaciones mecánicas de los materiales [3-6].

1.1 Desvulcanización

La desvulcanización es un paso adelante en el reciclado del caucho de NFVU, ya que la ruptura selectiva de los entrecruzamientos a través de procesos termo-mecánicos, tratamientos químicos, por acción de los ultrasonidos o microondas y por métodos biológicos, permite obtener materiales con capacidad de ser reprocessados y revulcanizados en mayores proporciones [7-9]. Aunque todos los procesos tienen sus ventajas e inconvenientes, actualmente los procesos termo-mecánicos son la aproximación más avanzada para ser explotada a escala industrial porque permiten utilizar en continuo [10] la sinergia entre la energía térmica, elevadas fuerzas de cizalla y la química de los agentes de desvulcanización para romper los enlaces de azufre formados durante la vulcanización intentando reducir los procesos de escisión de cadena y degradación con elevados rendimientos [11,12].

A pesar de los desarrollos alcanzados y los esfuerzos realizados en los últimos años en este campo, los procesos de desvulcanización del caucho de NFVU no han alcanzado el desarrollo científico-técnico necesario para lograr el grado de desvulcanización y selectividad (proporción entre rotura de entrecruzamientos y escisión de cadena) adecuada para poder ser aplicado en elevadas proporciones en productos de caucho de elevados requerimientos técnicos y alto valor añadido. Las principales razones para este escenario pueden ser identificados y agrupados en tres niveles diferentes: i) carencias en la caracterización estructural, ii) dificultades en los procesos de desvulcanización y iii) deficiencias en el proceso de revulcanización.

Por tanto, la principal ventaja que plantea este trabajo para poder optimizar los procesos de desvulcanización es la posibilidad de caracterizar las variaciones estructurales producidas a lo largo de todo el proceso de reciclado y así poder establecer de manera inequívoca la relación entre los parámetros de procesado y la estructura del material desvulcanizado, base sobre la cual trabajar para alcanzar elevadas cotas de calidad (elevado grado de desvulcanización combinado con alta selectividad). Para este punto se utilizará resonancia magnética nuclear de doble coherencia cuántica ($^1\text{H DQ-NMR}$) y se seguirá el reciclado de polvo de neumático fuera de uso (NFVU) mediante una desvulcanización termo-mecánica, además se planea obtener el valor óptimo y máximo de desvulcanización selectiva a través de tratamientos en sistemas tiol-amina aplicados a matrices de caucho natural NR y caucho natural cargado con negro de carbono NR-CB.

1.2 Caracterización avanzada

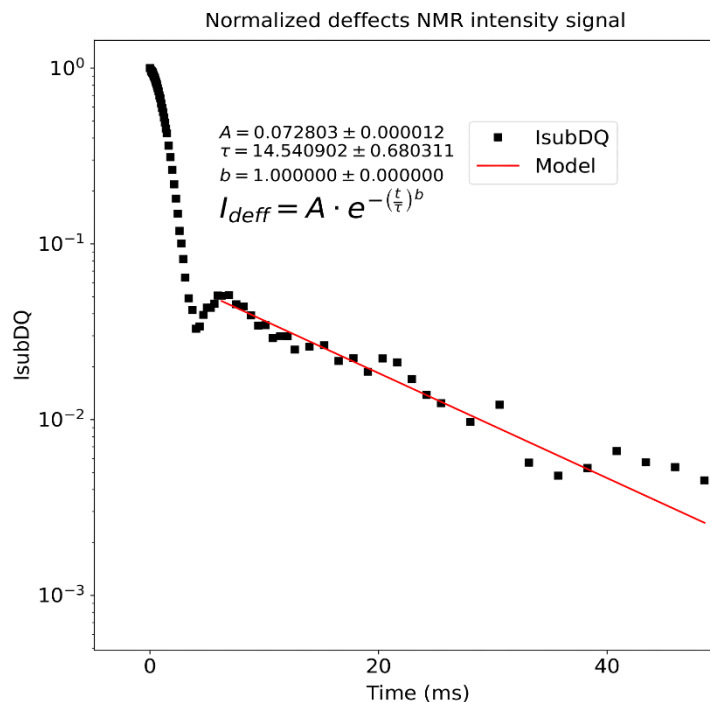
La principal limitación para alcanzar los objetivos marcados en cuanto a la desvulcanización del caucho de NFVU son las carencias en la caracterización estructural. Hasta la fecha no se ha aplicado una aproximación experimental adecuada para obtener cuantitativamente y de forma directa el grado de desvulcanización y la selectividad alcanzada en el caucho de NFVU a través de los diferentes procesos de desvulcanización aplicados. Por tanto, uno de los objetivos de este proyecto es reducir la importante carencia de información estructural a nivel local (molecular) en compuestos de caucho de NFVU desvulcanizados a través del desarrollo y aplicación de experimentos avanzados de NMR en el dominio del tiempo realizadas en espectrómetros de bajo campo. Esta es una de las aproximaciones experimentales más potentes, directas y versátiles para caracterizar cuantitativamente y a nivel molecular la compleja estructura de redes y compuestos elastoméricos [13-18].

1.2.1 Experimentos de RMN de protón de doble coherencia cuántica ($^1\text{H DQ-NMR}$)

A través de experimentos de RMN de protón de doble coherencia cuántica ($^1\text{H DQ-RMN}$) se ha podido caracterizar por primera vez de una forma precisa [19] la densidad de entrecruzamiento real y su distribución espacial durante la vulcanización y la fracción de terminales de cadena y lazos elásticamente inactivos [20,21], estableciéndose las primeras evidencias sobre su importante relación con el comportamiento mecánico de los materiales elastoméricos (Figura 1) [22]. Esta herramienta ha sido aplicada para estudiar la compleja degradación de materiales elastoméricos por procesos termo-oxidativos [23] así como a la caracterización del polvo y granulado de NFVU [24], permitiendo caracterizar por primera vez todos los parámetros estructurales de estos compuestos tras la molienda sin tener que manipularlos (mezclado, sinterización) y sobreponiéndose a los múltiples inconvenientes y limitaciones de la caracterización de estos compuestos

de caucho a través de los métodos tradicionales.

Figura 1. Fracción de red elásticamente inactiva a través de ^1H DQ-NMR.

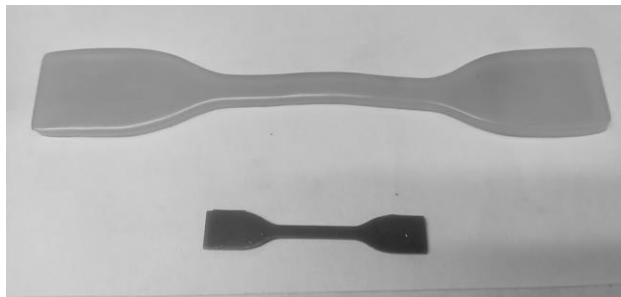


En este trabajo se pretende emplear la caracterización directa de la estructura de red a través de experimentos de ^1H DQ-NMR (cuantificación de la fracción de terminales de cadena y densidad de entrecruzamientos real, para lo cual se tendrá que determinar el parámetro de proporcionalidad D_{stat} [25,26] para el caucho de NFVU) y así poder validar por primera vez de forma experimental e independiente la teoría de Horickx en muestras de caucho de NFVU desvulcanizados y así lograr cuantificar, por primera vez, el grado de desvulcanización y selectividad en estos materiales con una precisión no alcanzada anteriormente.

1.2.2 Selectividad del proceso de desvulcanización

Por otro lado, la selectividad de los procesos de desvulcanización se evalúa a través del modelo teórico basado en mecánica estadística desarrollado por Charlesby [27] y Horickx [28] para redes poliméricas. Sin embargo, este modelo no ha sido realmente validado para su aplicación en caucho de NFVU, ya que sólo se ha evaluado su validez para diferentes matrices elastoméricas utilizando medidas de hinchamiento (ver Figura 2) en el equilibrio con disolventes y utilizando la misma teoría que pretenden validar como método de análisis para poder obtener la densidad de entrecruzamiento real de la red [29,30].

Figura 2. Muestra hinchada tras el tratamiento con tioles y una muestra no tratada.



Otro de los objetivos del presente trabajo es abordar la relación existente entre el proceso de desvulcanización, la estructura y las propiedades del caucho reciclado. Este hito nos permitirá obtener caucho de NFVU con un elevado porcentaje de desvulcanización y una elevada selectividad para poder emplearlo como materia prima secundaria en elevadas proporciones en aplicaciones de altos requerimientos técnicos y valor añadido sin perder prestaciones. Para obtener un proceso de reciclaje que logre materiales con estas características se utilizará una desvulcanización termo-químico-mecánica, se optimizarán los parámetros de operación (temperatura, tiempo y esfuerzo de cizalla).

II. MATERIALES Y MÉTODOS/METODOLOGÍA

2.1 Desvulcanización termo-mecánica.

Esta actividad tuvo como objetivo realizar la desvulcanización aleatoria del polvo de caucho de NFVU y el mismo adicionado con betún y aceites que facilitan el procesamiento (RARX), para lo cual cada muestra fue introducida hasta alcanzar un factor de llenado del 70% de la cámara de un mezclador interno HAAKE-RHEOMIX, el tratamiento se realizó a una temperatura de 200°C y la velocidad de los rotores (tipo bambury) de 80 rpm. Para este tratamiento se hizo variar el tiempo entre 0, 15 y 30 minutos para estudiar la influencia de este en el grado de desvulcanización y estructura de la red elastomérica.

2.2 Desvulcanización selectiva.

Para poder comparar el alcance obtenido en los resultados de un método aplicable industrialmente como lo es la desvulcanización termo-mecánica, se realizó una desvulcanización selectiva mediante un tratamiento de muestras de caucho natural (NR) y caucho natural cargado con negro de carbono (NR-CB) en soluciones tiol amina.

Para ello se utilizó una serie de tres pasos comenzando con el tratamiento previo o acondicionamiento de las muestras en tolueno, esto con el fin de extraer los aceites y agentes de vulcanización residuales, por otro lado, dicho hinchamiento de las muestras permitió la facilidad de la difusión de los agentes químicos necesarios para llevar a cabo la desvulcanización. Posteriormente, como segundo paso, se colocaron durante diferentes tiempos (0, 4, 24, 48,72 y 168 horas) las muestras en soluciones 0.4M de hexanotiol, 4M de hexilamina utilizando tolueno como solvente. La parte de la molécula que contiene azufre en el hexanotiol actúa como un agente que ataca a los enlaces polisulfuros y con mayor lentitud a los disulfuros presentes en las matrices elastoméricas, mientras que la hexilamina proporciona el ambiente químicamente básico necesario para la cinética de desvulcanización. Y, por último, como tercer paso, las muestras fueron lavadas en tolueno limpio durante 24 horas, para eliminar los restos de la solución desvulcanizadora, finalmente, las muestras se secaron a temperatura ambiente hasta obtener un peso constante.

Se tomaron los pesos antes y después de todo el tratamiento, esto con el fin de obtener información de la fracción extraíble después del proceso de desvulcanización, lo cual está asociada al grado de desvulcanización obtenido. Para la construcción del diagrama de Horickx fue necesario además tomar el peso de la muestra hinchada en tolueno después del tratamiento de desvulcanización. Mediante la Ecuación 1 fue posible calcular la fracción en volumen de polímero en el

estado hinchado (V_m) en función de las características del disolvente y del polímero (en este caso NR). Mientras que, la Ecuación 2 es la ecuación de Flory Rehner, que permite calcular la densidad de entrecruzamientos en función de V_m , el volumen de disolvente V_r y el factor de interacción entre la matriz elastomérica y el disolvente (ϕ).

$$V_m = \frac{m_d/\rho_d}{m_d/\rho_d + m_h/\rho_h} \quad (1)$$

$$v_c = -\frac{\log(1-V_r) + V_r + \phi \cdot V_r^2}{V_m \cdot (V_r^{1/3} - V_r/2)} \quad (2)$$

Finalmente, la Ecuación (3) predice el comportamiento de la densidad de entrecruzamiento en función de la fracción de muestra elásticamente inactiva (sol y imperfecciones de la red), con el parámetro variable γ , que indica la selectividad del método. Si $\gamma = 1$ la ruptura de enlaces es perfectamente aleatoria y si $\gamma > 1$ se observa cómo la selectividad del método se vuelve importante.

$$1 - \frac{v_f}{v_i} = 1 - \gamma \frac{(1 - \sqrt{S_f + S_i})^2}{(1 - \sqrt{S_i})^2} \quad (3)$$

2.3 Caracterización estructural.

La caracterización estructural se realizó mediante mediciones de resonancia magnética nuclear de doble coherencia cuántica $^1\text{H DQ-NMR}$ a 80°C en un espectrómetro Bruker minispec mq20 el cual operó a 0.5T con pulsos de $3.1\mu\text{s}$ a 90° y un tiempo muerto de $12\mu\text{s}$. En todos los experimentos se fijó un tiempo de magnetización suficiente para poder adquirir información de los protones de la matriz elastomérica sin que se tuviese influencia de los aceites o demás ingredientes orgánicos de la muestra. Las muestras se introdujeron en tubos de vidrio de 8mm de diámetro interno y 10mm de diámetro externo, alcanzando una altura máxima de 5mm de muestra para asegurar que las partículas de caucho estuvieran puestas en una posición correcta para que el campo magnético fuese adecuado. Y finalmente, mediante un algoritmo de regularización matemática de las señales obtenidas de la medición se pudo obtener los parámetros estructurales de la matriz elastomérica. Este algoritmo determina la constante de acoplamiento dipolar residual entre los protones de las muestras de elastómeros y geles, utilizando una función kernel genérica que dota al método de bastante robustez a la hora de realizar predicciones estadísticas y demostrar la existencia de heterogeneidades, imperfecciones y distribuciones espaciales de entrecruzamientos.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

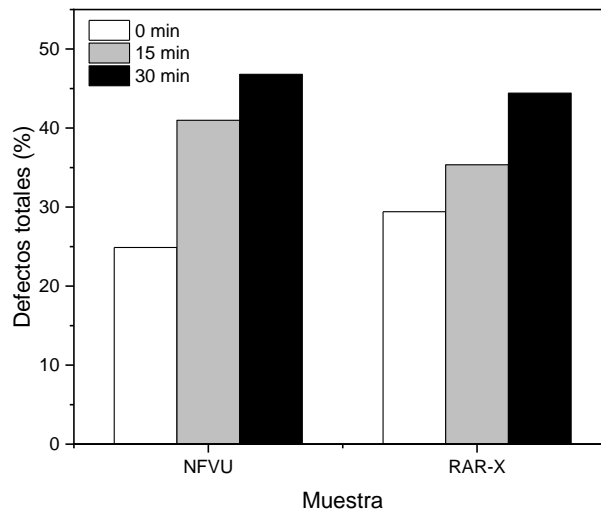
El proceso de desvulcanización es una alternativa para los neumáticos que han llegado al final de su vida útil, permitiendo llegar a obtener otro tipo de aplicaciones para estos materiales una vez que han alcanzado su vida útil. La caracterización de estos es crucial para determinar las aplicaciones futuras de estos materiales desvulcanizados. El proceso más utilizado en la actualidad es el de molienda y reducción del tamaño de partícula en este tipo de compuestos, es un proceso que repercute en una ruptura aleatoria de las cadenas que conforman la red de entrecruzamientos, en el caso del tratamiento químico con tioles-aminas se obtiene una ruptura más selectiva de los enlaces polisulfuro que conforman los entrecruzamientos, sin producir ruptura en los enlaces que forman las cadenas poliméricas principales.

3.1. Procesado termo-mecánico del NFVU

Se observa que la fracción no elásticamente activa en las muestras de NFVU y RARX aumento con el tiempo de tratamiento, lo que significa que la componente elásticamente activa (red de entrecruzamientos, red de cargas, interacciones carga-caucho, etc.) decrece con tiempo de procesado termo-mecánico debido a los altos esfuerzos de corte

y alta temperatura durante el tratamiento. Esto puede observarse en la Figura 3, donde se ha tenido en cuenta la suma de dos contribuciones. Por un lado, la fracción de red elásticamente inactiva y, por otro lado, la fracción de muestra soluble, es decir, extraíble mediante el uso de tolueno.

Figura 3. Fracción no elástica tras los tratamientos termo-mecánicos indicados.



A través, de experimentos de resonancia magnética nuclear de protones con un espectrómetro de bajo campo se obtuvo la distribución espacial de los entrecruzamientos, donde además se logró caracterizar la red de entrecruzamientos, que es la principal componente estructural a nivel molecular. Además, se obtuvo la caracterización cuantitativa de la distribución de la estructura molecular de las muestras realizadas en este apartado, observando una contribución asimétrica en estas distribuciones (ver Figura 4 y Figura 5). Estas asimetrías son el reflejo de un aumento del peso molecular entre constricciones promedio, fruto de la ruptura de cadenas poliméricas.

Figura 4. Distribuciones de acoplamientos dipolares residuales para compuestos NFVU.

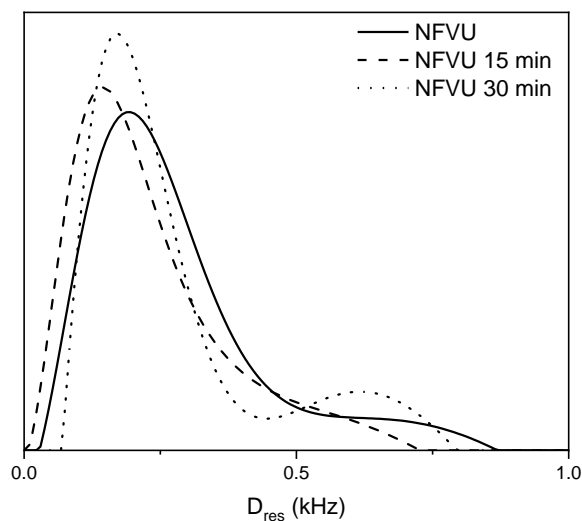
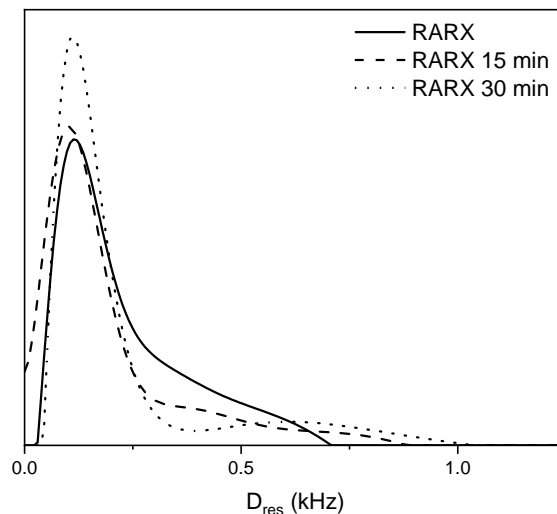


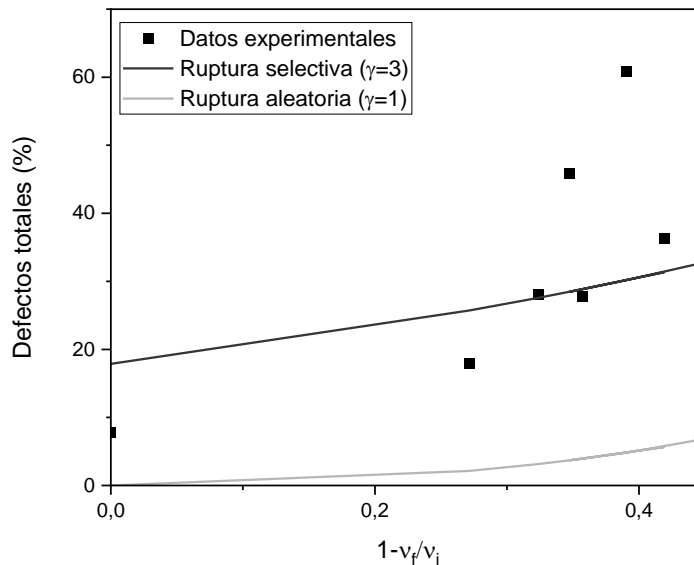
Figura 5. Distribuciones de acoplamientos dipolares residuales para compuestos RARX.



3.2. Tratamiento químico

La desvulcanización por métodos químicos permitió romper selectivamente los enlaces polisulfuro sin afectar a las uniones que conforman las cadenas poliméricas principales. Para poder comprobar el carácter selectivo de este método se ha obtenido la densidad de entrecruzamientos de cada uno de los compuestos tratados en sistemas tiol-amina y se ha representado frente a la fracción soluble de cada muestra. Este gráfico se conoce como diagrama de Horickx y permite caracterizar de forma cuantitativa la selectividad del ataque químico de los tioles.

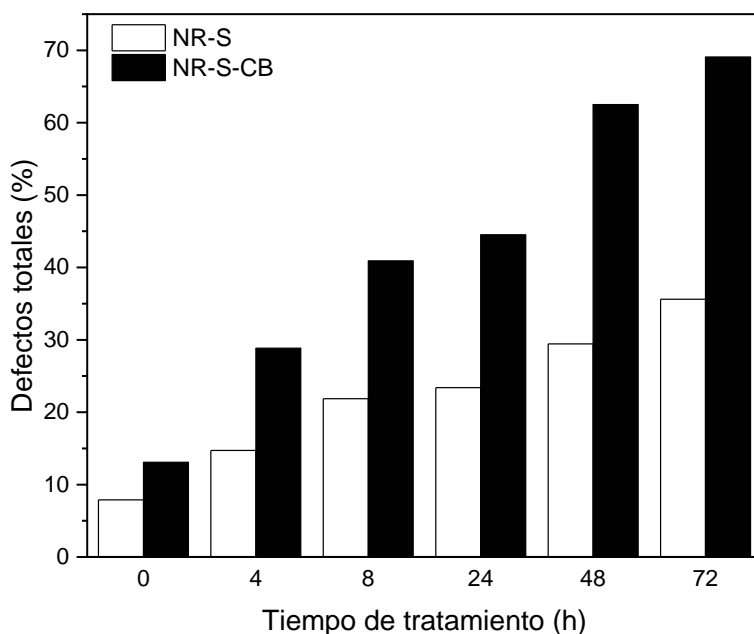
Figura 1. Diagrama para el modelo de Horickx.



La Figura 1 presenta la evolución de la fracción de defectos totales (imperfecciones de red y fracción extraíble) con respecto a la densidad de entrecruzamientos. El caso experimental se asemeja mucho a una ruptura selectiva de entrecruzamientos con un valor del parámetro de selectividad de 3. Este resultado marca una clara diferencia con el caso de la ruptura de enlaces no selectiva o aleatoria, señalada también en el gráfico y que se corresponde con un valor del parámetro de selectividad de 1.

La fracción de defectos total incluye la contribución de la fracción soluble extraíble con tolueno y además la contribución de las heterogeneidades de la red que resultan en una parte no elástica (finales de cadena, bucles, lazos, etc.). En la Figura 7 se observa cómo esta fracción creció con el tiempo de tratamiento aplicado, esto se debe al ataque de los tioles, que provocó la ruptura de enlaces polisulfuro permitiendo extraer una fracción del material con tolueno. Para las muestras de NR esta fracción sigue creciendo incluso en tiempos más largos, aunque el ritmo de crecimiento es cada vez menor. En los compuestos NR-CB se aprecia un menor cambio a partir de las 48 horas de tratamiento. Esto puede deberse a la presencia de enlaces monosulfuro, los cuales no pueden romperse mediante este ataque químico, provocando que únicamente este tipo de enlaces sean los permanezcan en la muestra después de un tratamiento tan agresivo. Además, pueden existir enlaces disulfuro que pueden ser objetivo de este ataque químico, aunque de una forma poco efectiva porque la cinética de este proceso es bastante lenta comparada con el ataque a enlaces de polisulfuros.

Figura 7. Fracción no elástica tras el tratamiento químico aplicado en el tiempo indicado para muestras sin cargar y con una fracción de carga reforzante.



En este caso se han estudiado compuestos de caucho natural (NR) y NR reforzado con negro de carbono (NR-CB), ambos vulcanizados con azufre, que es el agente vulcanizante más común y el que sufre el ataque químico. Estos compuestos se pueden caracterizar mediante experimentos de DQ-NMR, obteniendo así la frecuencia residual de acoplamiento entre los protones. De esta forma se obtienen las distribuciones espaciales de la red, que pueden observarse en la Figura 88 y la Figura 9 para muestras de NR y NR-CB respectivamente.

Figura 8. Distribución de acoplamientos dipolares para NR en presencia de hexanotiol 0.4 M.

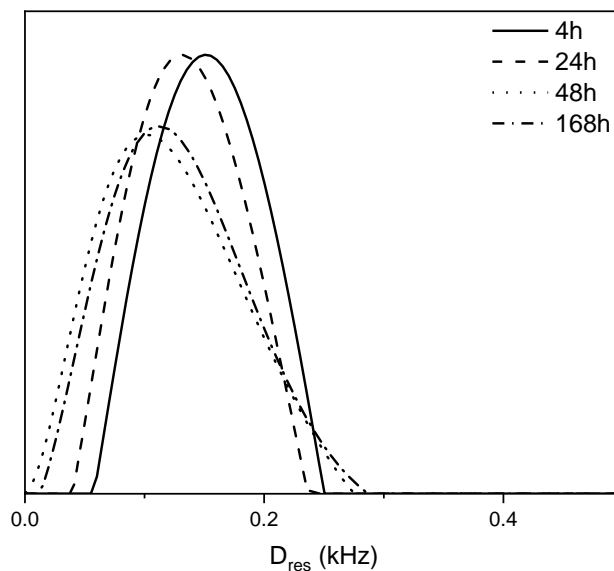
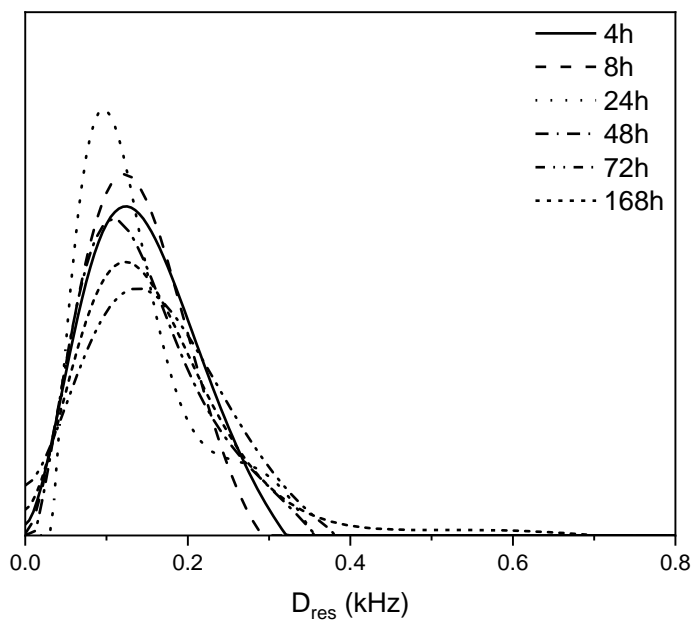


Figura 9. Distribución de acoplamientos dipolares para NR-CB en presencia de hexanotiol 0.4 M.



IV. CONCLUSIONES

Los compuestos de caucho son muy importantes en la industria y tienen incontables aplicaciones, sobre todo gracias a sus propiedades elásticas. Una de las aplicaciones más comunes es para la fabricación de neumáticos de diferentes tipos cuando estos neumáticos alcanzan el final de su vida útil tienen que ser reutilizados o reciclados.

Actualmente el método más común para el reciclado de estos neumáticos es un proceso de molienda termo mecánica que reduce el tamaño de partícula, pero las propiedades finales del producto se ven afectadas por este proceso. Por lo que, es de vital importancia proponer un método complementario de reciclado consistente en el ataque químico mediante tioles amina, que ha probado reducir la presencia de enlaces polisulfuro, lo que permite una recuperación de la matriz elastomérica mucho menos deteriorada que en el caso de un tratamiento de molienda termo mecánica.

Realizando una caracterización cuantitativa de los diferentes compuestos tratados en tiempos diferentes se puede modelizar el proceso químico que tiene lugar en la destrucción de los enlaces polisulfuro y ajustando a un modelo teórico se puede comprobar la selectividad del proceso. Los compuestos cargados tienen estructuras moleculares más complejas, con el uso de tioles no se puede atacar a los enlaces monosulfuro que se crean entre la superficie de las partículas de carga reforzante y las cadenas poliméricas.

Finalmente, los compuestos de neumático han sido caracterizados de la misma forma, obteniendo una estructura mucho más amplia que en el caso de los compuestos de NR o de NR-CB, esto es debido a que las formulaciones de neumático incluyen una mezcla de compuestos poliméricos, reactivos, cargas reforzantes, etc. Entre ellos, los aceites y betún que aparecen en el compuesto RARX no influye en la fracción de red elásticamente inactiva, aunque sí afecta a la estructura molecular.

V. REFERENCIAS

- 1) "Rubber Recycling: Challenges and Developments", Ed. J. K. Kim, P. Saha, S. Thomas, J. T. Haponiuk and M. K. Aswathi. Green Chemistry Series, No. 59. Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK. 2019.
- 2) M. Myhre, S. Saiwari, W. Dierkes, J. Noordermeer. Rubber Chemistry and Technology, 2012, 85, 408-449.
- 3) L. S. Montagna, R. M. C. Santana. Plastics, Rubber and Composites. 2012, 41, 256-262.
- 4) M.C. Zanetti, S. Fiore, B. Ruffino, E. Santagata, D. Dalmazzo, M. Lanotte. Waste Management. 2015, 45, 161-170.
- 5) J. Karger-Kocsis, L. Meszaros, T. Barany. J Mater Sci (2013) 48:1-38.
- 6) M. Sienkiewicz, H. Janik, K. Borzędowska-Labuda, J. Kucińska-Lipka, J. Clean. Prod. 2017, 147, 560-571.
- 7) A.I. Isayev. Recycling of Rubbers. The Science and Technology of Rubber (Fourth Edition). 2013. pp. 697-764.
- 8) L. Asaro, M. Gratton, S. Seghar, N. Ait Hocine. Resources, Conservation and Recycling, 2018, 133, 250-262.
- 9) S. Ghorai, D. Mondal, S. Hait, A.K. Ghosh, S. Wiessner, A. Das, D. De. ACS Omega, 2019, 4, 17623-17633.
- 10) S. Saiwari, J.W. van Hoek, W. K. Dierkes, L.E.A.M. Reuvekamp, A. Blume, J.W.M. Noordermeer. Materials, 2016, 9, 724
- 11) E. Finazzi, A. Gallo, and P. Lucci. Rubber World, 2011, 243, 21.
- 12) Simon, D.Á., Pirityi, D.Z. & Bárány, T. Sci Rep 2020, 10, 16587.
- 13) K. Saalwachter. Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectr. 2007, 51, 1-35.
- 14) A. Papon, K. Saalwachter, et al. Macromolecules. 2011, 44, 913-922.
- 15) J.L. Valentin et al. Macromolecules. 2009, 42, 263-272. 16) J.L. Valentin et al. Macromolecules. 2010, 43, 334-346.
- 17) J.L. Valentin et al. Macromolecules. 2010, 43, 4210-4222
- 18) J.L. Valentin et al. Macromolecules. 2012, 45, 6491-6503.

- 19) W. Chassé, J.L. Valentín, G.D. Genesky, C. Cohen, K. Saalwächter. *J. Chem. Phys.* 2011, 134, no. 044907
- 20) W. Chassé, M. Lang, J.–U. Sommer, K. Saalwächter. *Macromolecules.* 2012, 45, 899-912.
- 21) F. Campise, D. C. Agudelo, R. H. Acosta, M. A. Villar, G. A. Monti, D. A. Vega. *Macromolecules*, 2017, 507, 2964-2972
- 22) I.H. Syed, P. Stratmann, G. Hempel, M. Klüppel, K. Saalwächter. *Macromolecules.* 2016, 49, 9004-9016
- 23) Carlos García Jiménez. “Degradación y reciclaje de elastómeros. Fundamentos estructurales y aplicaciones”. PhD Thesis, Universidad Complutense de Madrid, 2017.
- 24) J.L. Valentín et al. *Rubber Chemistry and Technology*, 2020, en prensa. doi.org/10.5254/rct.20.79963
- 25) B. Basterra-Beroiz, F. Kayser, S. Westermann, J.L. Valentín, G. Heinrich. *Rubber Chem. Technol.*, 2017, 90, 347.
- 26) B. Basterra-Beroiz, R. Rommel, F. Kayser, J.L. Valentín, S. Westermann, G. Heinrich. *Macromolecules*, 2018, 51, 2076.
- 27) A. Charlesby, *J. Polym. Sci.* 1953, 11, 513
- 28) M. M. Horikx, *J. Polym. Sci.* 1956, 19, 445
- 29) M. Verbruggen. “Devulcanization of EPDM Rubber; A Mechanistic Study into a Successful Method”. PhD Thesis, University of Twente, 2007.
- 30) M. A. L. Verbruggen, L. van der Does, W. K. Dierkes, J. W. M. Noordermeer. *Rubber Chem. Technol.* 2016, 89, 671-688.
- 31) “Rubber Products Manufacturing Technology”. Ed. A.K. Bhowmick, M.M. Hall, H.A. Bencrey. Marcel Dekker, Inc, New York, USA, 1994.
- 32) S.-S. Choi, E. Kim. *Polymer Testing*, 2015, 42, 62-68.
- 33) K. Formela, M. Klein, X. Colom, M. Reza Saeb. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 143, 186-195.