

EFEITO DA ADIÇÃO DE *Flakes* e *Nanoflakes* DE GRAFITE NAS. PROPRIEDADES DE BORRACHAS DE HBNR

Jordão Gheller Jr^{1,2*}, Ítalo Ribeiro¹, Marly M. Jacobi¹

1. PGCIMAT, Instituto de Química, UFRGS, 90040–060, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil.
jgjpoa@yahoo.com.br

2. Instituto SENAI de Inovação Eng. de Polímeros , 93030–060, São Leopoldo, Rio Grande do Sul, Brasil

Recibido: Octubre 2015; Aceptado:

RESUMO

As propriedades morfológicas, reológicas e físico mecânicas de compostos de borracha nitrílica hidrogenada (HNBR) aditivados com *flakes* e *nanoflakes* de grafite foram avaliadas e suas propriedades comparadas com uma carga convencional, o negro de fumo (NF). Diferenças na estrutura e dimensões entre o grafite tratado e não tratado foram observadas nas micrografias. A análise das propriedades reológicas de cura indicam que a adição de grafite resultou em um aumento no teor de borracha imobilizada e, consequentemente, da viscosidade do composto obtido. Nos resultados obtidos da resistência mecânica dos compostos, as amostras com flakes de grafite apresentaram propriedades superiores em comparação com a amostra de HNBR/NF nas mesmas frações de volume. A adição dos *flakes* contribui de forma significativa para a redução no coeficiente de atrito do composto obtido. Não se observou diminuição da resistividade elétrica dos compostos para teres de grafite de até 15phr. Nas superfícies de fratura das amostras e nas imagens obtidas por TEM pode-se observar a interação entre o *flake* de grafite e a borracha HNBR e a dispersão das cargas, que apresentaram um comportamento heterogêneo.

Palavras chave: Borracha nitrílica hidrogenada, *flake* de grafite, nanoflakes de grafite, reforço.

ABSTRACT

Morphological, rheological and mechanical properties of hydrogenated nitrile compounds (HNBR) with flakes and graphite nanoflakes were evaluated and their properties compared with conventional filler, carbon black (CB). Differences in structure and dimensions between treated and untreated graphite were observed in micrographs. Rheological and curing properties indicate that addition of graphite resulted in an increment in immobilized rubber content and therefore, the final compound viscosity. Mechanical strengths in HNBR compounds with graphite flakes had superior properties compared to HNBR/CB compounds, at the same volume fractions. Flakes in HNBR compounds contribute significantly to reduction in compounds friction coefficient. There was no decrease in electrical resistivity of the compounds up to 15phr of graphite. In the surface fracture and at the images obtained by MET was possible observe some good interactions between graphite flake and HNBR rubber, and also the heterogeneity behavior of the flakes dispersion.

Keywords:

INTRODUÇÃO

Negros de fumo de diferentes estruturas já foram intensamente estudados e comprovados como cargas de reforço de borrachas resultando em um significativo incremento nas propriedades mecânicas e na resistência à abrasão de artefatos elastoméricos [1]. No entanto, com o desenvolvimento de novas tecnologias e novas demandas, outras cargas à base de carbono vêm surgindo como cargas reforçantes com morfologia e características distintas. Neste sentido, desde que Geim y Novoselov [2] extraíram nanolâminas de grafeno de uma peça de grafite e provaram que o material obtido é estável, com propriedades mecânicas, térmicas e elétricas excepcionais [3], que estes materiais têm sido avaliados em sistemas poliméricos para obtenção de compostos com propriedades únicas [4].

Como para todas as cargas reforçantes de materiais elastoméricos, para se atingir um ótimo de propriedades em compostos elastoméricos aditivados com *flakes* de grafite, tais como módulo elástico, resistência à ruptura, permeabilidade, entre outras, uma boa interação matriz polimérica e a carga faz-se necessária. No caso do grafite, pela sua morfologia, sendo constituído de camadas sobrepostas, o método mais promissor para que ocorra esta interação é a sua oxidação superficial [3], obtendo-se então um grafite oxidado (GO), onde os carbonos do plano basal ficam oxidados com grupos epóxi e hidroxílicos, enquanto que os átomos de carbono das bordas da lamelas apresentam grupos carbonilas e carboxílicos [5]. A presença destes grupos reduz as forças interplanares e impõe um caráter mais hidrofílico nos grafites, o que resulta em um incremento na interação interfacial entre o polímero e o GO, com consequente melhora na dispersão e nas propriedades mecânicas finais do composto.

Paralelamente aos estudos com nanocompósitos poliméricos o setor petroquímico de óleo e gás, usuário de borrachas de alto desempenho como a borracha nitrílica hidrogenada (HNBR) e fluorelastômeros (FKM), está constantemente demandando por novas propriedades e incremento no desempenho destes materiais, como alto módulo, baixa resistividade elétrica e coeficiente de atrito [6]–[12], dentre outras propriedades.

Alguns estudos têm sido realizados envolvendo as propriedades dos polímeros com GO, obtidos através da pré-dispersão dos grafites em meio aquoso (látex) [13][14] ou em solventes orgânicos [14]–[18], resultando em compostos com propriedades otimizadas. No entanto, poucos trabalhos foram identificados obtendo-se compostos de HNBR em misturador fechado [19], um processo bastante comum de obtenção de compostos elastoméricos e que, quando comparado ao processo via úmida, é considerado mais econômico e mais compatível com as práticas industriais [20].

Neste trabalho foram desenvolvidos compostos de HNBR reforçados com *flakes* e nanoflakes de grafite e NF em diferentes teores, com os objetivos de: (i) obter compostos de HNBR aditivados com GO, (ii) comparar o efeito dos diferentes tipos de *flake* de grafite com NF, usualmente utilizado na produção de compostos de HNBR, (iii) investigar a morfologia dos compostos de forma a se avaliar a dispersão e orientação das cargas na matriz polimérica.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais. Como matriz elastomérica foi utilizada a borracha nitrílica hidrogenada HNBR *Zetpol®* 2010L, com 36% de acrilonitrila (ACN), produzida pela *Zeon Chemicals Brasil*. Foram grafites intercalados, oxidados (GIO) e grafites intercalados, parcialmente oxidados e expandidos (GIOE), densidade de ~ 2,2 g/cm³, com diferentes tamanhos de partículas, identificados neste trabalho como GIO500 (não expandido), GIOE30 e GIOE10 (expandidos), em função do tamanho

médio da partícula que serão apresentados posteriormente. Os GIOEs foram fornecidos pela empresa Nacional de Grafite e são comercializados como *Micrograf HC30* (GIOE30) e *Micrograf HC11* (GIOE10). Como agente de reticulação utilizou-se peróxido 1,4-di (2-terc-butil isopropil) benzeno (DIPP), nome comercial *Luperrox 802G®*, a 40%, em masterbatch de CaCO₃ produzido pela Arkema Inc. (EUA). O negro de fumo (NF) do tipo N550, utilizado como carga de reforço, foi produzido pela *AdityaBirla Brasil*.

Processamento. As composições de HNBR utilizadas são apresentadas na Tab. 1, com os valores expressos em phr (parts per hundred of rubber), assim como o percentual volumétrico das diferentes cargas.

A amostra de referência consiste em uma formulação de HNBR sem adição de carga, apenas o sistema de cura. Já, os compostos de HNBR+NF servem como referência para sistemas reforçados.

Tabela I. Composições das misturas de HNBR com diferentes teores de *flakes* e NF*

Amostra	HNBR	GIOE30	GIOE10	NFG	NF	Fração de volume da carga, %
HNBR_Refencia	100	—	—	—	—	—
HNBR_GIOE30_1,0phr	100	1,0	—	—	—	0,4
HNBR_GIOE30_2,5phr	100	2,5	—	—	—	1,1
HNBR_GIOE30_5,0phr	100	5,0	—	—	—	2,1
HNBR_GIOE30_10phr	100	10	—	—	—	4,1
HNBR_GIOE30_15phr	100	15	—	—	—	6,0
HNBR_GIOE10_1,0phr	100	—	1,0	—	—	0,4
HNBR_GIOE10_2,5phr	100	—	2,5	—	—	1,1
HNBR_GIOE10_5,0phr	100	—	5,0	—	—	2,1
HNBR_GIOE10_10phr	100	—	10	—	—	4,1
HNBR_GIOE10_15phr	100	—	15	—	—	6,0
HNBR_NFG_0,5phr	100	—	—	0,5	—	0,2
HNBR_NFG_1,0phr	100	—	—	1,0	—	0,4
HNBR_NFG_2,5phr	100	—	—	2,5	—	1,0
HNBR_NFG_5,0phr	100	—	—	5,0	—	2,1
HNBR_NFG_10phr	100	—	—	10	—	5,9
HNBR_NF_5phr	100	—	—	—	5,0	2,5
HNBR_NF_10phr	100	—	—	—	10	4,7
HNBR_NF_15phr	100	—	—	—	15	6,9

* Em todas as formulações foram adicionados 3 phr de peróxido DIPP em máster a 40%

Os compostos foram elaboradas em câmara de mistura fechada, com capacidade total de 69 cm³, acoplado a um reômetro de torque *Haake Polylab* (EUA) e monitorado por um microcomputador pelo software *Polylab Monitor*. Utilizou-se um fator de enchimento da câmara de 75%, velocidade de rotação dos rotores de 120 rpm e temperatura inicial de 85°C. Os ingredientes foram adicionados na seguinte ordem: 1º) HNBR, 2º) carga, e 3º) peróxido, sendo fixando o tempo para cada nova adição em função da estabilização do torque.

Em uma segunda etapa, em misturador aberto de laboratório *Copé (Brasil)*, os compostos foram homogeneizados e laminados.

A maioria da literatura sobre nanocompósitos elastoméricos baseia-se no método de intercalação e dispersão via solução ou via látex, neste trabalho optou-se pela preparação de nanocompósitos através de equipamentos comuns nas plantas industriais, buscando a viabilização da produção destes materiais em larga escala.

As composições foram posteriormente prensadas na temperatura de 180°C no tempo equivalente ao tempo ótimo de cura (t_{90}) + 2 min, determinado a partir da curva reométrica.

Caracterização. A morfologia dos *flakes* de grafite e a morfologia da superfície de fratura das composições elastoméricas foram analisadas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) em Microscópio JEOL JSM 6060, localizado no *Centro de Microscopia Eletrônica* da *Universidade Federal do Rio Grande do Sul* (CME/UFRGS), com prévia metalização de fina camada de ouro.

A área superficial das diferentes cargas foi determinada através do método de isotermas adsorção–desorção de nitrogênio no seu ponto de ebulação, utilizando o equipamento *Tristar 3020 Kr*, da *Micrometrics* (EUA), disponível no *Departamento de Química Inorgânica* da UFRGS. As amostras foram inicialmente desgaseificadas a 120°C sob vácuo, durante 10 h. As áreas superficiais específicas foram determinadas por BET (*Brunauer, Emmett e Teller*), pela técnica do multiponto.

A espectroscopia *Raman* foi aplicada aos *flakes* de grafite a fim de avaliar diferenças estruturais e imperfeições. A microssonda *Raman* foi utilizada com fonte de excitação de laser He–Ne 10 mW ($\lambda = 632,8\text{nm}$) com radiação filtrada e monocromática. Este espetrômetro encontra-se no *Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados* (LAPMA) do *Instituto de Física da UFRGS* com microssonda construída pelo laboratório.

O comportamento frente à reticulação (cura) foi determinado segundo norma ISO6502, em equipamento MDR (*Movment Die Rheometer*) da *Alpha Technologies*, modelo RPA2000, disponível no *Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros*, na temperatura de 180°C, frequência de oscilação de 1,7 hz e ângulo de deformação máxima (0,5°).

As propriedades viscoelásticas foram realizada através de varreduras de deformação senoidal, de 0,3 a 100%, na frequência de 0,5Hz e temperatura de 100°C, em RPA modelo 2000 da Alpha Technologies, localizado no *Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros*, sendo registrado os resultados de módulo elástico (G'), módulo viscoso (G''), módulo complexo (G^*), e tan delta (G''/G').

A resistência à tração foi avaliada segundo a norma ISO 37, corpo de prova tipo dois, em equipamento EMIC MD2000 do *Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros*.

A resistividade elétrica (volumétrica) foi medida em places de material curado, com espessura entre 1,0–1,5 mm, em um eletrômetro modelo 6517B da *Keithley* (EUA), com uma voltagem alteranda de 50V.

As medidas de inchamento foram realizadas com a imersão e inchamento das amostras em tolueno, na temperatura de laboratório ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) por 72 h de forma a atingir o estado de equilíbrio, para então serem retiradas do solvente e pesadas novamente.

O coeficiente de atrito foi realizado atendendo a norma ASTM D1894115, equipamento de teste Tipo C da máquina universal de ensaios mecânicos *EMIC*, com velocidade de movimento do cursor de $150 \pm 30\text{mm/min}$, dispositivo de arraste sendo uma placa de metal quadrada com dimensão lateral de 63,5 mm e espessura de 6 mm e um conjunto base de apoio metálico com dimensões de aproximadamente 200 x 380 mm. Os corpos de prova foram fixados no membro móvel (trenó), que é “arrastado” sobre uma superfície metálica.

Para as análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), as amostras foram cortadas em uma câmara criogênica acoplada a um ultracriomicrótomo (*Leica Ultracut UCT*), com lâminas de vidro de espessura aproximadamente 80nm e coletados em telas de cobre de 300 mesh. A análise foi realizada em microscópio eletrônico de transmissão (*JEOL JEM – 1200 Ex II*) com tensão de aceleração de 80 kV pertencente ao *Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS*.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Caracterização dos Flakes de Grafite. Com a finalidade de conhecer melhor as características dos *flakes* de grafite avaliados como carga nas composições de HNBR, procedeu-se a sua caracterização quanto à morfologia e estrutura. A espectroscopia *Raman* é amplamente utilizada para identificar as diferentes vibrações das estruturas ordenadas de carbono presentes nos grafites [3]. A Figura 1 apresenta o espectro *Raman* dos *flakes* GIOE30, GIOE10 e NFG. Nesta etapa de caracterização e para fins de comparação, um *flake* de grafite não expandido, GO500, também foi avaliado.

Constata-se, nitidamente, a presença dos picos característicos de grafite em 1.580 , 2.700 cm^{-1} , das bandas chamadas de G e G[‘], respectivamente, e um terceiro pico centrado em $\sim 1.350\text{ cm}^{-1}$ (banda D) característico das vibrações dos carbonos presentes nos hexágonos das bordas dos cristais de grafite, ou então, dos defeitos existentes na estrutura de carbono [3],[22]. O processo de expansão e moagem resultou em um incremento no número de defeitos e na largura e intensidade da banda D.

A área superficial específica das cargas avaliadas obtidas foram: GO500 = $1,8\text{ cm}^3/\text{g}$, GIOE30 = $21\text{cm}^3/\text{g}$, GIOE10 = 32, NFG = $81\text{ cm}^3/\text{g}$ e NF = $84\text{ cm}^3/\text{g}$. Como esperado, observa-se

que na medida em que o grafite é expandido (GIO500 para o GIOE30 e GIOE10) sua área superficial aumenta e, dentre os *flakes* avaliados, o NFG é o que apresentou a maior área superficial específica, muito próxima ao NF.

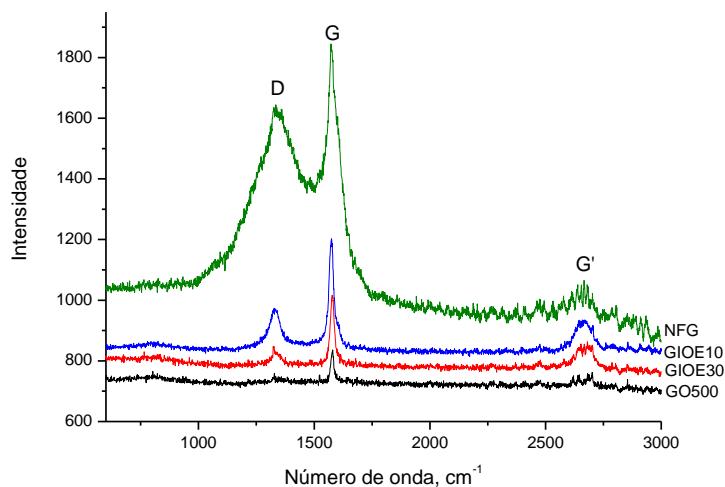
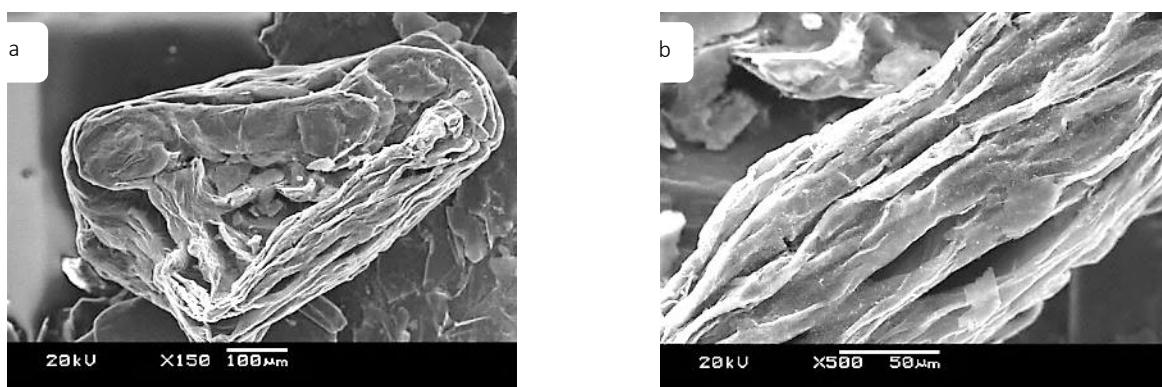


Figura 1. Espectroscopia Raman dos *flakes* de grafites avaliados.

A Figura 2 apresenta as micrografias de MEV dos *flake* avaliados. Observam-se no *flake* não tratado (Figura 2a) diferentes camadas sobrepostas típicas do grafite não expandido. Nas micrografias dos *flakes* GIOE30 (Figura 2c), GIOE10 (Figura 2d) e NFG (Figura 2e eFigura 2f) diferentes morfologias são observadas, destacando-se o NFG com partículas de menor dimensão, apresentando espessura na ordem de nanômetros. Além disso, constata-se que os *flakes* estão organizados em camadas sobrepostas que ora estão mais condensadas e agregadas, ora mais separadas umas das outras.

As imagens obtidas por MEV confirmaram as dimensões obtidas na determinação do tamanho médio e partícula dos *flakes* avaliados ($\text{NFG} < \text{GIOE10} < \text{GIOE30} < \text{GIO500}$).



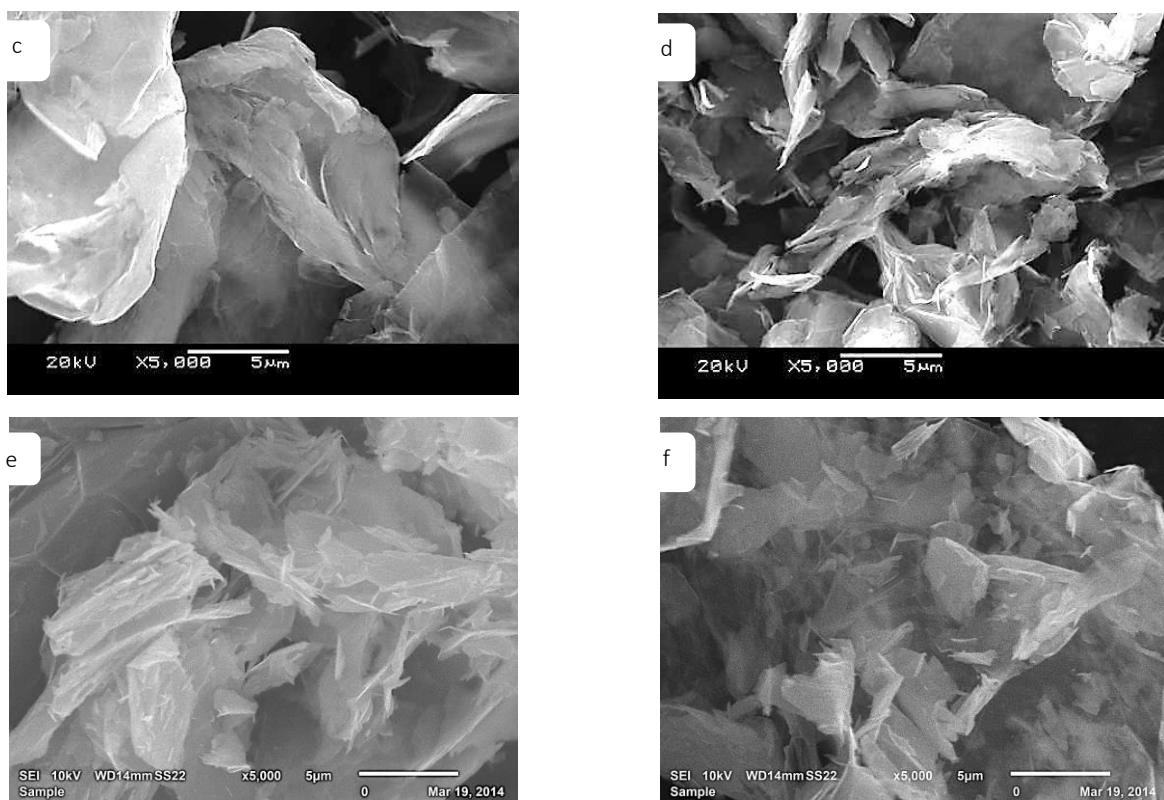


Figura 2. Micrografia de MEV do *flake* de grafite GIO500 não tratado e não expandido, ampliado em 150 X(a) e 500X (b); do GIOE30 (c), GIOE10 (d) e do NFG (e, f) com diferentes ampliações.

Propriedades viscoelásticas e de cura. As mudanças nas propriedades físicas dos polímeros devido ao reforço também se refletem em variações consideráveis no comportamento viscoelástico das mesmas. Sabe-se que agregados de carga em uma matriz polimérica tendem a associar-se em aglomerados e, a partir de certo teor de carga, chamado ponto de percolação, são capazes de constituir uma rede de carga, a qual é responsável pelo típico comportamento viscoelástico não-linear das borrachas carregadas [29].

Dentro deste contexto, na análise do efeito da adição das diferentes cargas avaliadas no composto não vulcanizado sobre o módulo elástico (G') reduzido em deformações de até 100%, na temperatura de 100°C e frequência de 0,52 hz (Figura 3), pode-se observar um aumento no G' dos compostos com a adição das cargas, sendo que os *flakes* GIOE30 e GIOE10 apresentaram incremento no G' superior ao composto com NF e NFG, indicando um maior potencial de reforço nas frações de volume avaliadas. Conforme descrito na literatura, a quantidade de borracha imobilizada aumenta com o teor e grau de reforço da carga resultando em um incremento no módulo elástico G' [29].

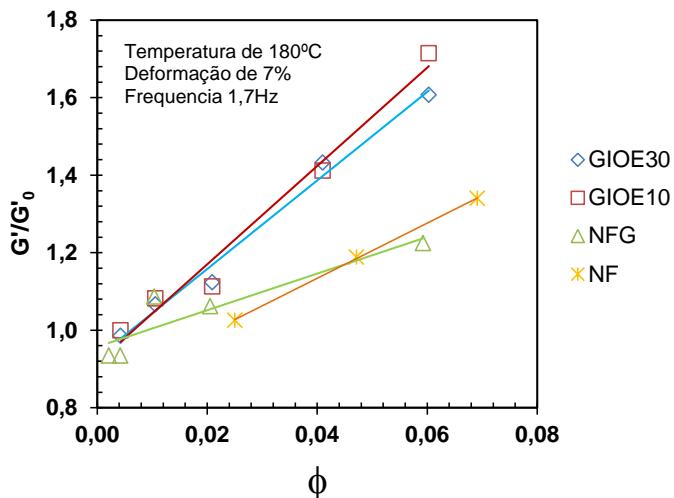


Figura 3. Módulo G' relativo em função da fração volumétrica das cargas avaliadas para os compostos não curados

A Tabela 2 apresenta os parâmetros do comportamento frente à reticulação das diferentes formulações extraídos das curvas reométricas. O torque mínimo (ML) reflete, razoavelmente, a viscosidade de uma composição à temperatura de vulcanização considerada, já o torque máximo (MH) reflete o módulo do vulcanizado. Por sua vez, os valores de t_{s1} e t_{90} (tempo de scorch e tempo ótimo de cura, respectivamente), indicam o tempo, em minutos, para o início da reação de cura e o tempo em que 90% da cura (ou torque máximo) tenha sido atingida [23].

De uma maneira geral, pode-se considerar que os valores de Δtorque (diferença entre o torque mínimo e o máximo) são proporcionais à densidade de reticulação e ao grau de reforço das cargas. Como todas as amostras apresentam o mesmo teor de peróxido, consequentemente, devem apresentar uma densidade de cura da mesma ordem de grandeza, as diferenças no torque devem-se ao efeito da carga. Neste sentido, todas as formulações apresentaram Δtorque maior do que a referência indicando uma boa dispersão e capacidade de interação polímero-carga, com consequente incremento no reforço do composto resultante.

No entanto, comparando-se as diferentes cargas, observa-se que os maiores resultados foram alcançados com a carga tradicional NF. Entre as cargas avaliadas destaca-se a formulação com 5phr de GIOE10 e GIOE30, o que se deve, provavelmente, a um melhor grau de dispersão destas cargas para estes teores.

Sabe-se da literatura que uma boa distribuição e dispersão são fundamentais para se alcançar um alto grau de reforço com uma carga [1],[24].

Na análise da cinética de cura, outro parâmetro importante na tecnologia da borracha, constata-se que a adição das cargas a base de carbono resultou em uma diminuição no tempo de início da cura (t_{s1}) e no aumento da taxa de incremento da cura (inclinação da curva) em relação ao composto de referência (Tabela 2), com destaque para os compostos de HNBR com NFG. Este

efeito deve-se, possivelmente, ao incremento da condutividade térmica destes compostos, conforme já reportado por *Bokobza et al* [25].

Tabela 2. Propriedades de cura dos compostos de HNBR com diferentes teores (e frações de volume) de cargas a base de carbono.

Amostra	% vol. carga	Torque mínimo – ML, dN.m	Torque máximo – MH, dN.m	ΔTorque (MH – ML)	ts1, min	t90, min	Taxa de incremento do S' no t50 (dNm/min)
HNBR_ref	0,0	0,5	4,7	4,2	1,2	5,4	1,0
HNBR_GIOE30_1,0phr	0,4	0,6	6,3	5,7	0,8	5,0	1,3
HNBR_GIOE30_2,5phr	1,1	0,6	6,5	5,9	0,9	5,1	1,4
HNBR_GIOE30_5phr	2,1	0,6	6,7	6,1	0,8	5,4	1,4
HNBR_GIOE30_10phr	4,1	0,6	5,9	5,3	0,8	5,0	1,3
HNBR_GIOE30_15phr	6,0	0,8	6,6	5,8	0,7	5,0	1,5
HNBR_GIOE10_1,0phr	0,4	0,6	6,2	5,6	0,9	5,0	1,4
HNBR_GIOE10_2,5phr	1,1	0,6	6,2	5,6	0,9	5,1	1,3
HNBR_GIOE10_5phr	2,1	0,7	7,2	6,5	0,8	4,8	1,8
HNBR_GIOE10_10phr	4,1	0,7	6,4	5,7	0,8	4,9	1,6
HNBR_GIOE10_15phr	6,0	0,8	6,3	5,5	0,8	4,7	1,5
HNBR_NFG_0,5phr	0,2	0,5	5,7	5,2	0,7	3,3	2,1
HNBR_NFG_1,0phr	0,4	0,5	5,9	5,4	0,7	3,2	2,2
HNBR_NFG_2,5phr	1,0	0,6	5,8	5,2	0,7	3,2	2,1
HNBR_NFG_5phr	2,1	0,6	6,2	5,6	0,7	2,9	3,6
HNBR_NFG_10phr	5,9	0,6	6,9	6,3	0,7	2,8	4,1
HNBR_N550_5phr	2,5	0,7	8,2	7,5	0,7	4,5	2,0
HNBR_N550_10phr	4,7	0,7	7,5	6,8	0,8	5,0	1,7
HNBR_N550_15phr	6,9	0,8	8,3	7,5	0,8	4,9	1,9

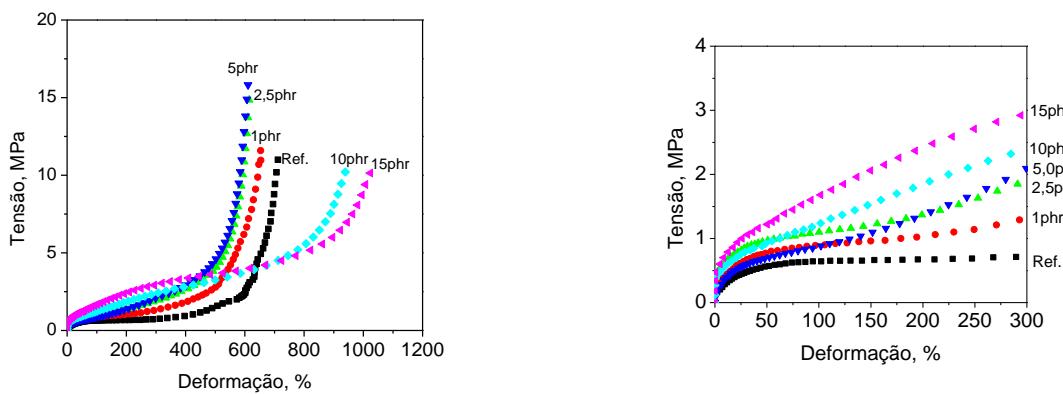
Propriedades mecânicas. No estudo do reforço para compostos de borracha a avaliação das propriedades físico-mecânicas como resistência à tração, módulo de tensão e dureza são de grande relevância. A Figura 4 apresenta as curvas de tensão-deformação, onde observa-se um comportamento similar ao observado nas curvas reométricas com os maiores valores de tensão sendo alcançados com as composições de NF e significativamente superiores aos da amostra HNBR_Refereñcia, sem carga. Dos *flakes* avaliados, o GIOE10 foi o que resultou em valores de tensão na ruptura mais elevados em teores de até 5phr. Todas as amostras apresentam altos valores de deformação e tensão na ruptura.

A maior ou menor habilidade da carga interagir com o polímero, resultando em uma boa adesão polímero-carga, aumenta a tensão sob deformação de forma significativa. Este processo

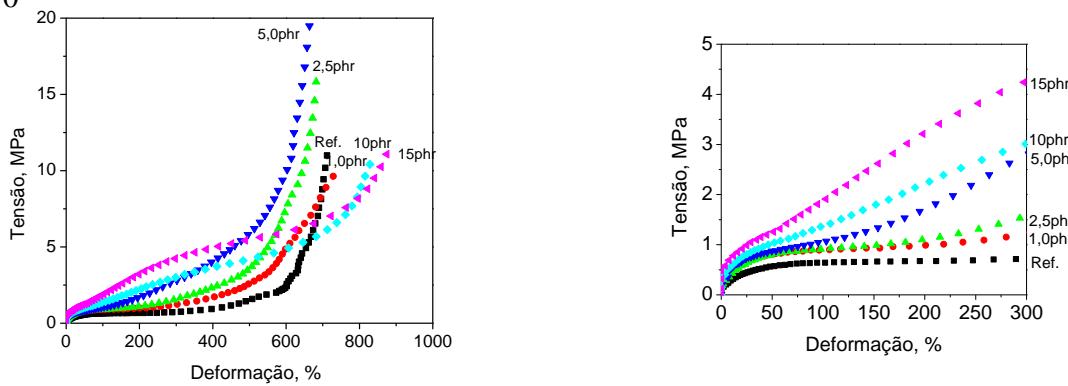
pode ocorrer através de uma ligação física ou química com a adição de agentes de acoplamento. Ambos os mecanismos permitem a formação de compostos com módulos de deformação altos, um indicador da interação polímero–carga [41]. No caso das cargas avaliadas, considerando que nenhum agente de acoplamento foi adicionado à mistura, a interação entre polímero e a carga ocorreu através de interações secundárias, como forças de *van der Waals* e ligações de hidrogênio.

A tensão na deformação de 300% (Figura 5b), designada como módulo a 300% na linguagem da tecnologia das borrachas, indica que os melhores resultados alcançados foram com GIO10, apresentando 520% de incremento do módulo a 300% em relação à amostra sem carga, contra um incremento de 440% para o NF em frações de volume $\sim 0,06$.

a) GIOE30



b) GIEO10



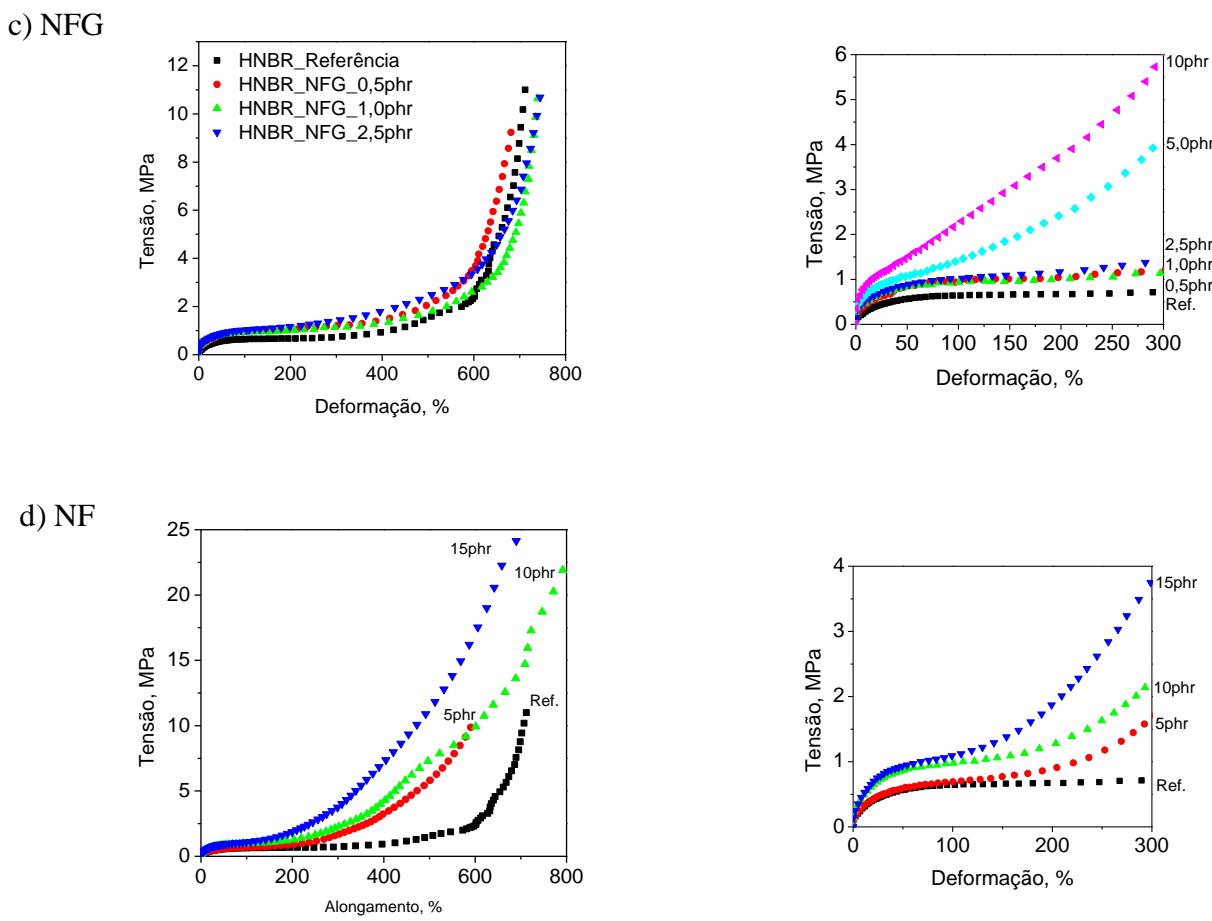


Figura 4. Curvas Tensão x Deformação para as amostras de HNBR sem e com diferentes teores GIOE30 (a), GIOE10 (b), NFG (c) e NF (d)

Quanto aos valores de dureza, o maior impacto foi alcançado com os grafites GIOE30 e GIOE10, alcançando um aumento da ordem de 40%, o dobro do que foi alcançado com os mesmos teores de NF. Os compostos de HNBR com NFGs apresentaram incremento da dureza somente em teores mais elevados desta carga (10 phr).

a)

b)

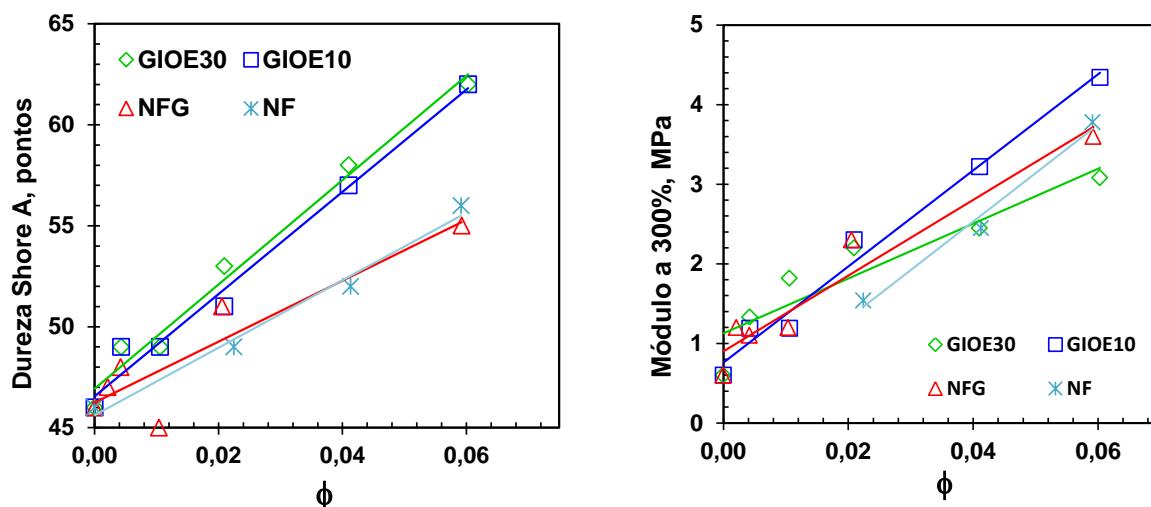


Figura 5. Variação da dureza (a) e módulo de deformação a 300% (b) nas amostras de HBNR em função da fração de volume de cada carga.

O fato das borrachas apresentaram alta massa molecular e não fundirem nas temperaturas de processamento, ao contrário dos materiais termoplásticos, pode ser um fator limitante na obtenção de nanocompósito elastomérico com propriedades superiores às encontradas.

O efeito nano esperado nos *nanoflakes* de carbono é difícil de ser alcançado com o uso do método tradicional de incorporação de cargas aplicando na tecnologia das borrachas. Estes resultados reforçam os experimentos já descritos na literatura da dificuldade que se tem em distribuir e dispersar satisfatoriamente nanocargas em matrizes elastoméricas [24]. No entanto, técnicas de incorporação via solução [14][18] e via látex [13],14], descritos na literatura, tornam-se pouco viáveis na tecnologia tradicional da borracha, além de geraram custos adicionais e muitas vezes não serem adequados do ponto de vista ecológico, do consumo de energia e da geração de resíduos.

Micromecânica do reforço. Para se conhecer melhor a relação entre as estruturas de enchimento e o reforço por estas cargas anisotrópicas a base de carbono, *Guth–Gold–Simha* apresentaram a Equação 1 que correlaciona o módulo elástico como uma consequência da presença de uma carga de reforço [29]).

$$\frac{E}{E_0} = 1 + 0,67f\phi + 1,62f^2\phi^2 \quad (1)$$

onde, E e E_0 são os módulos de *Young* ou tensão do composto reforçado e não reforçado, ϕ a fração do volume de material de enchimento. O termo quadrático representa a perturbação inter–partículas, e f o fator de forma que permite a aplicação da equação para cargas não esféricas, particularmente quando as cargas estão estruturadas na forma de plateletes.

Esta equação é mais comumente aplicada para entender o grau de dispersão de várias cargas anisotrópicas nano–estruturados. Por exemplo, esta equação foi aplicada em um composto de S–

SBR reforçado com nanotubos de paredes múltiplas (MWCNTs) os o fator de f encontrado ficou no range de 15–60, variando em função da qualidade da dispersão [27]. Obviamente que estes valores estão abaixo dos valores reais dos nanotubos, no entanto, dão uma ideia do real potencial de reforço das diferentes cargas, assim como, da qualidade da dispersão.

Neste trabalho, os valores de f calculados (Tabela 3) variaram em função da quantidade da carga e da qualidade da dispersão [30],[31]. Foram utilizados, para fins de cálculo, o modulo de *Young*.

O maior valor de f ficou para a carga GIOE10, confirmando os bons resultados obtidos nas propriedades físico mecânicas para este grafite, assim como, uma melhor dispersão.

Tabela 3. Fatores de forma
calculados para cada carga.

<i>Carga</i>	<i>Fator de forma, f</i>
GIOE30	30
GIOE10	51
NFG	31
NF	11

Interação com solvente. O aumento na rigidez do composto com a adição de cargas ativas resulta em um incremento no volume hidrodinâmico das cargas causado pela inclusão de “partículas rígidas” do polímero na superfície da carga [28]. Este aumento pode ser comprovado pela diminuição do grau de inchamento do polímero em solvente resultando em uma menor quantidade de solvente absorvido por unidade de massa de polímero. Nos casos onde a carga não apresenta efeito reforçante ou quando altos teores de carga são empregados, o grau de inchamento para estas amostras é maior, indicando uma pobre interação entre a matriz e a carga. Desta forma, medidas de inchamento em solvente tornam-se importantes para caracterizar a eficiência do reforço da carga e do grau de cura de materiais elastoméricos.

Considerando que neste estudo a variável que está sendo discutida e aplicada é o tipo de carga e o reforço por ela exercido, medidas de inchamento tornam-se adequadas para esta avaliação.

Neste método, o polímero é imerso em um excesso de solvente determinando-se a quantidade de solvente absorvido por grama de material. Na medida em que o solvente é absorvido pela rede elastomérica, ocorre o estiramento das cadeias com diminuição da entropia e aumento do volume da malha de polímero [32],[33].

Quando os dois fenômenos de efeitos contrários se igualam, o sistema atinge o equilíbrio e a

quantidade de solvente absorvido pelo sistema não varia mais com o tempo, a uma determinada temperatura [34].

Kraus [35] estabeleceu uma relação para avaliar a interação polímero–carga em compostos reforçados, representada na Equação 2.

$$\frac{V_{ro}}{V_{rf}} = 1 - m \left(\frac{\phi}{1 - \phi} \right) \quad (2)$$

Sendo ϕ a fração volumétrica da carga, V_{rf} é a fração em volume de borracha vulcanizada no gel com carga, V_{ro} a fração volumétrica de borracha vulcanizada não reforçada no gel, calculado a partir da Equação 3.

$$V_{ro} = \frac{d/\rho_p}{\left(\frac{d}{\rho_p}\right) + \left(\frac{A_s}{\rho_s}\right)} \quad (3)$$

Onde d é a massa da amostra inchada, ρ_p é a densidade do polímero ($0,9 \text{ g/cm}^3$), ρ_s é a densidade do solvente ($0,87 \text{ g/cm}^3$) e A_s é a quantidade, em gramas, de solvente absorvido pela amostra.

Para sistemas reforçados, V_{rf} é calculado a partir da Equação 4.

$$V_{rf} = \frac{(d - \phi w)/\rho_p}{\left(\frac{d - \phi w}{\rho_p}\right) + \left(\frac{A_s}{\rho_s}\right)} \quad (4)$$

Onde ϕ é a fração em volume de carga na borracha vulcanizada e ϕ é a fração em peso da carga.

A inclinação da curva (m) obtida a partir do gráfico V_{ro}/V_{rf} versus $\phi/(1-\phi)$ ((2) é uma medida do grau de interação entre a borracha e a carga, quanto maior for a inclinação da reta resultante, maior será a interação existente [35].

A Figura 6 apresenta a fração volumétrica relativa do polímero no gel para os compostos com *flakes* de grafite GIOE30 e GIOE10, NFG e NF, em função da expressão $\phi/(1-\phi)$, conforme (2) proposta por *Kraus*. Segundo a teoria proposta, quanto menor o percentual de inchamento do polímero, maior será a interação polímero–carga na composição [34],[35] e maior será a inclinação da reta resultante.

É possível observar que, das cargas avaliadas, a adição de GIOE30 e GIOE10 resultaram em maiores restrições ao inchamento do polímero (maior inclinação da reta), indicando um maior

potencial de reforço, conforme evidenciado nos resultados das propriedades viscoelásticas e físico-mecâncias. As demais composições apresentam um inchamento do polímero no gel um pouco menor que ao composto sem carga, sendo também um indicativo de um menor grau de mobilidade para estas composições.

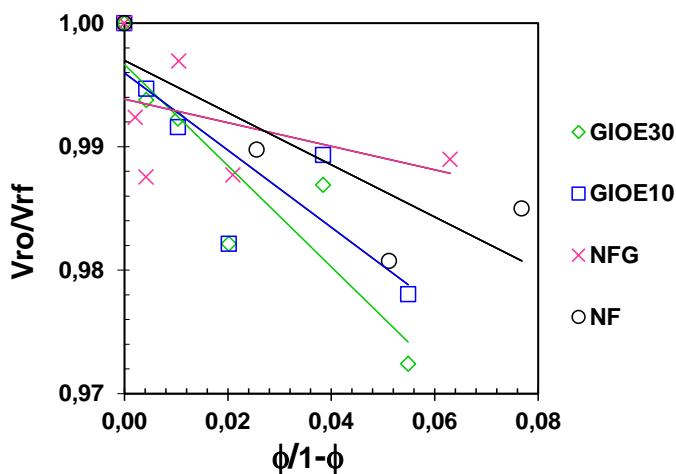


Figura 6. Aplicação da relação de *Kraus* [35] a partir do inchamento em tolueno (72 h a 23±2°C) das composições de HNBR

Coeficiente de atrito dinâmico. Considera-se atrito a resistência ao movimento relativo entre dois corpos em contato e, coeficiente de atrito a razão entre a força necessária para mover uma em relação a outra superfície (F_1) dividida pela força normal total aplicada nesta superfície (F_2) [36].

O estudo do atrito gerado entre uma superfície metálica e um composto de borracha pode ser importante para algumas aplicações tecnológicas, como por exemplo, no encaixe de tubulações petroquímicas, em que o metal precisa deslizar sobre a vedação elastomérica e, de forma oposta, na boa interação entre a vedação e a superfície metálica, evitando o deslizamento do metal sobre a vedação elastomérica em função do baixo coeficiente de atrito da superfície. Neste sentido, diferentes autores têm estudado esta propriedade em compostos de borracha utilizados em anéis de vedação [37],[38].

O coeficiente de atrito cinético (μ_k), determinado neste trabalho, é definido como a razão entre a força necessária para mover uma superfície sobre a outra para a força normal total aplicada a essas superfícies, uma vez que o movimento está em progresso [39].

A Figura 7 apresenta os valores força em função do deslocamento sobre uma superfície metálica dos compostos com reforço híbrido avaliados, assim como, os valores do coeficiente de fricção dinâmico (μ_k) obtidos. Nesta avaliação, foram utilizadas formulações de HNBR com 40phr de NF + 1,7% volume das diferentes cargas (GIOE30, GIOE10 e NFG). Foram utilizadas estas

formulações buscando uma maior aproximação com a aplicação final a que o composto se destina.

A adição dos *flakes* de grafite teve ação lubrificante na superfície do material, diminuindo o coeficiente de fricção. É conhecida a ação lubrificante dos grafites e este efeito também foi observado nas composições de HNBR avaliadas. O fácil deslocamento de finas lâminas no plano basal dos grafites [3] resulta na formação de uma lâmina de *nanoflakes* de grafite na interface borracha–metal resultando na diminuição do μ_k .

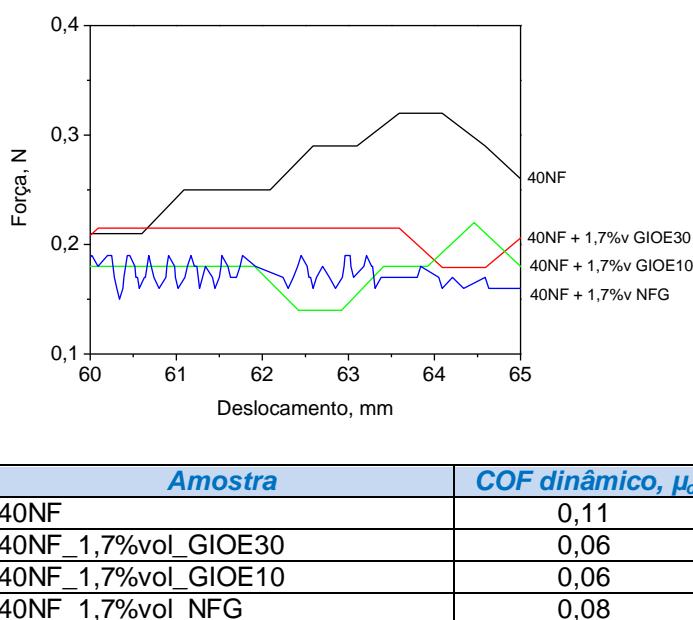


Figura 7. Coeficiente de atrito dos compostos híbridos determinados sobre uma superfície metálica.

Fractografia e morfologia das dispersões. A análise das superfícies de falhas das amostras de HNBR reforçadas permite compreender os mecanismos e regiões de falha mais comuns nos sistemas avaliados. Da mesma forma, a análise da microestrutura das amostras por TEM permite avaliar a formação ou não de um sistema homogêneo polímero–carga e em como estas cargas estão organizadas na matriz polimérica. Os resultados obtidos podem ser úteis na compreensão e discussão de resultados e propriedades obtidos através de outras técnicas analíticas.

Observa-se a amostra de referência, sem carga, com fraturas frágeis, típicas da ruptura do elastômero não reforçado (Figura 8a e Figura 8b). Na avaliação das superfícies da falha das amostras reforçadas com os *flakes* de grafite GOIE30 e GOIE10 observa o aumento da fase dispersa com o aumento do teor de carga homogeneamente distribuída, mas não bem dispersa. Em determinadas amostras, principalmente, nas amostras com 15phr de carga, HNBR_GIOE30 e HNBR_GIOE10 constata-se uma orientação preferencial das partículas (Figura 8l e Figura 8m) decorrente do processamento [30].

Quando as dimensões dos *flakes* são avaliadas de forma comparativa, entre os valores obtidos através das micrografias de MEV e os encontrados na Difração a Laser, valores similares, na ordem de 30 e 10 μm , são obtidos. Esta similaridade entre as dimensões dos *flakes* antes e após o processamento indica que o processamento não resultou em uma quebra das lamelas dos *flakes* utilizados.

Além disso, têm-se regiões com uma boa interação polímero–carga, porém, algumas regiões apresentam sulcos ou zonas de remoção dos *flakes*, decorrente provavelmente, de uma interação polímero–carga mais fraca.

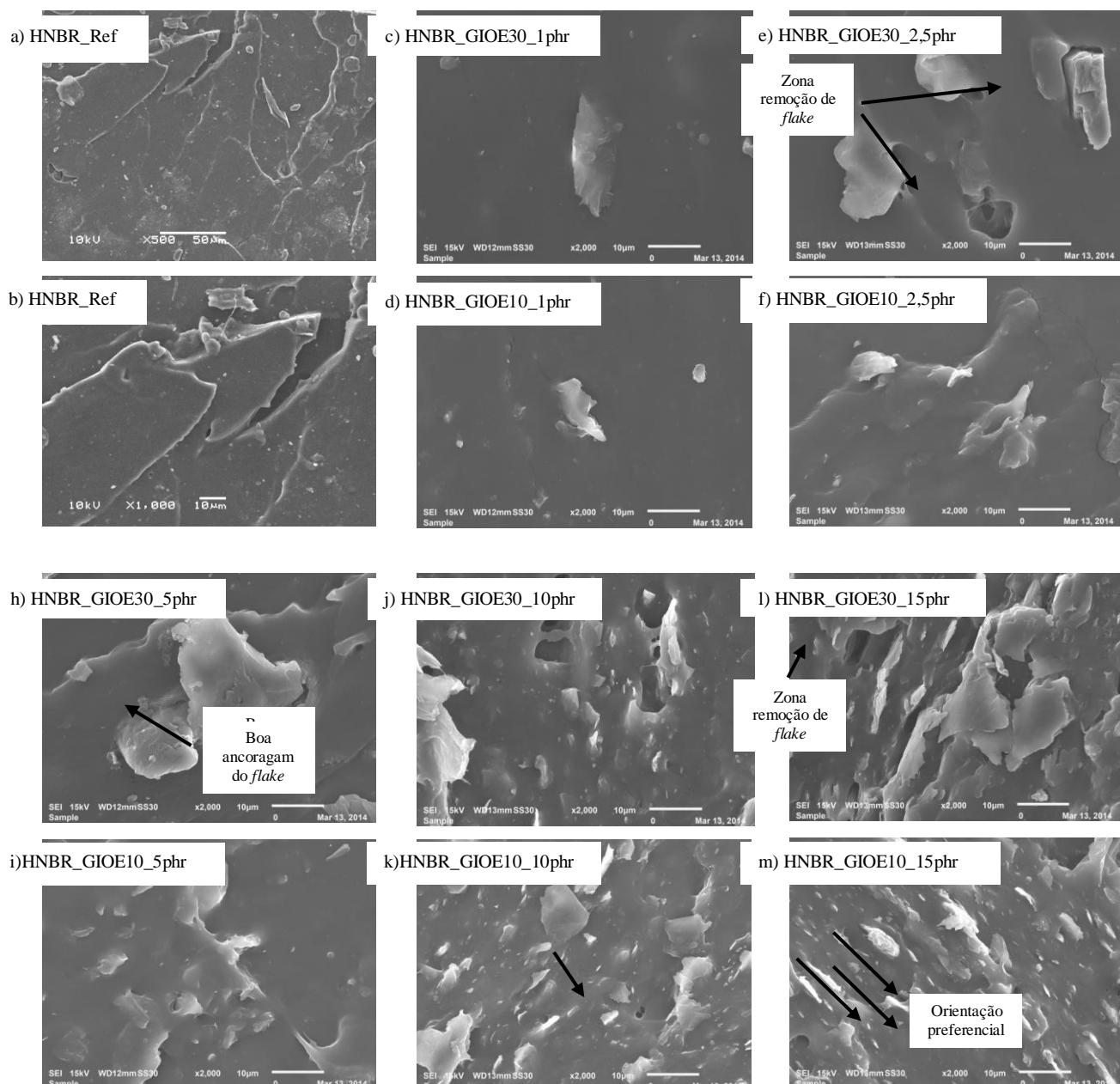


Figura 8. Micrografia das amostras de HNBR submetidas à fratura com e sem a adição de diferentes teores *flakes* de grafite.

Na análise das micrografias obtidas por TEM das amostras de HNBR com 5phr dos *flakes* de

grafite GIOE30 e GIOE10 (Figura 9 e Figura 10) e que apresentaram bons resultados nas propriedades físico-mecânicas avaliadas, observam-se *nanoflakes* de grafite enrolados, dobrados e parcialmente esfoliados (Figura 9). Na amostra de HNBR com o GIOE10 (Figura 10) é possível observar a orientação dos *flakes* obtidas na etapa do processamento do elastômero. Encontrar folhas de grafeno é muito difícil uma vez que o grafeno, nas ampliações utilizadas, não é possível de ser identificado.

Nos compostos de HBNR com GIOE30 e GIOE10 visualizam-se regiões onde os *flakes* estão intercalados com o polímero, sendo um indicativo do potencial que este material oferece na medida em que uma maior intercalação for alcançada através de outros métodos de processamento.

Não é possível de se identificar a formação de uma rede de carga nas amostras avaliadas, indicando que os *flakes*, nos teores avaliados, não atingiram o limite de percolação, ratificando os resultados obtidos nas propriedades elétricas em que estes compostos não apresentaram redução na resistividade elétrica.

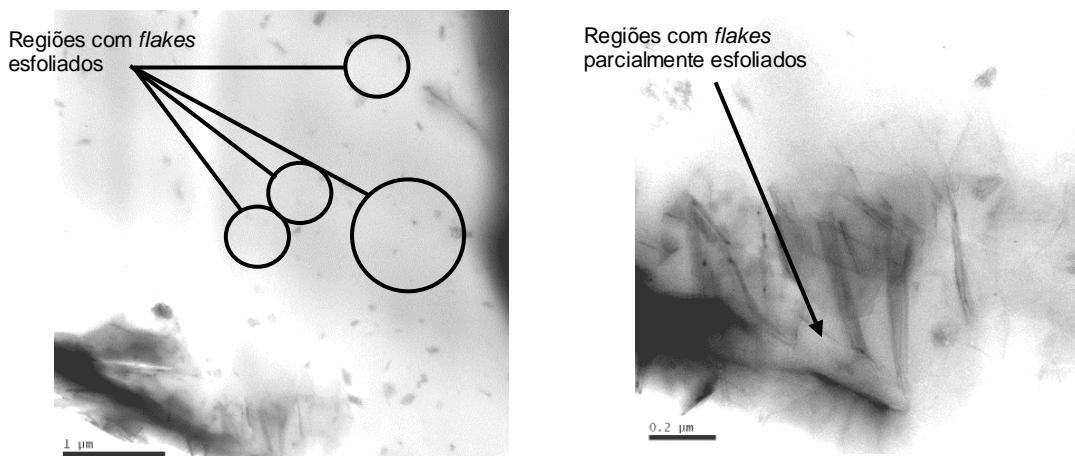


Figura 9. Micrografias obtidas por TEM da amostra de HNBR com o grafite GIOE30

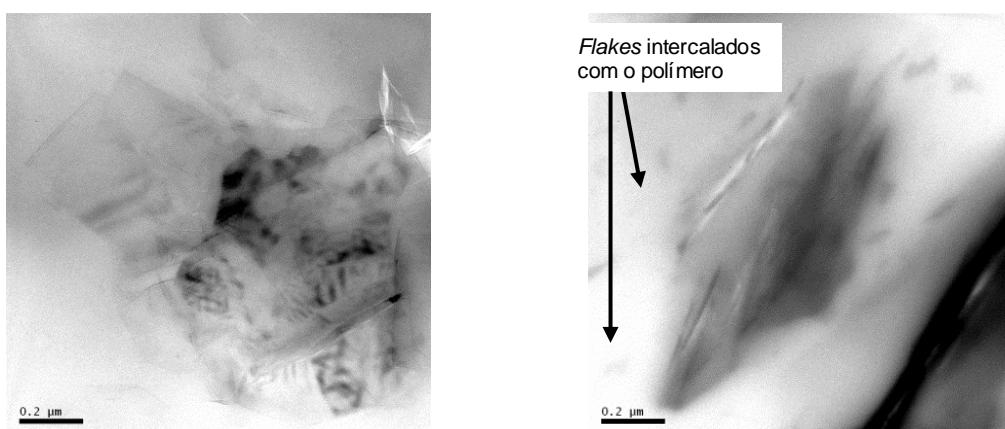


Figura 10. Micrografias obtidas por TEM da amostra de HNBR com 5 phr de grafite GIOE10.

Nas imagens obtidas por TEM da amostra de HNBR com 1phr de NFG (Figura 11) observam-se as nanolâminas distribuídas na matriz polimérica, podendo ser vistos com seus planos orientados perpendicularmente (Figura 11b) ou paralelamente à superfície da imagem. Cabe salientar que as nanolâminas de grafenos não são possíveis de observar, podendo as mesmas também estarem dispersas na matriz polimérica.

Novamente não é possível de se identificar a formação de uma rede de carga na matriz polimérica para esta carga, o que justifica os baixos valores nas propriedades mecânicas obtidos para este *flake*.

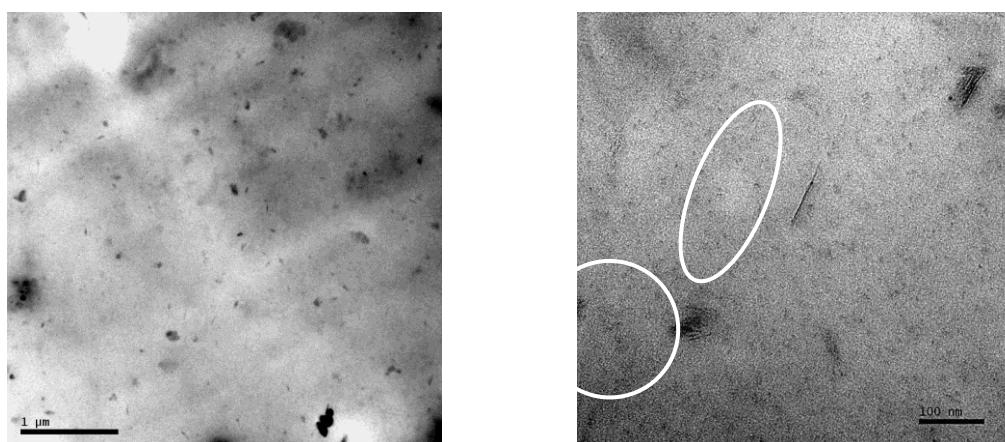


Figura 11. Imagens obtidas por TEM da amostra de HNBR_NFG_1 phr.

Propriedades elétricas. Uma das principais propriedades buscadas em nanocompósito a base de grafite é a condutividade elétrica, a qual está diretamente relacionada ao limite de percolação das cargas. A teoria da percolação, quando aplicada a cargas em matrizes poliméricas, prevê que existe uma concentração crítica da carga, neste caso uma carga condutora, para que o caminho para a passagem dos elétrons seja formada. Na medida em que a quantidade de carga aumenta o número de conexões entre elas também aumenta [43]. Estas conexões são dependentes do teor [44], geometria [45],[46], orientação [47], da deformação imposta e da qualidade da dispersão do aditivo condutor [48]–[54]. Outros fatores como temperatura, pressão, extensão das ligações cruzadas também apresentam uma profunda influencia na resistividade, porém em menor intensidade [55]–[57].

A Figura 12 registra os valores de resistividade volumétrica em função das frações de volume das cargas a base de carbono aqui avaliadas, qual seja *flakes* de GIOE30, GIOE10, NFG e a carga tradicional NF. Constatata-se que a mesma é da ordem de 10^{11} Ohms e permanece constante dentre nos valores de carga aqui analisados, de até 15 phr, resultando em ϕ de até 0,07. Isto é um indicativo que o limite de percolação para estas cargas ainda não foi atingido nos valores avaliados,

confirmando as observações obtidas com as micrograficas.

A literatura reporta que valores de ϕ entre 0,15 a 0,20 foram suficientes para o do limite de percolação com *flakes* de grafite em matrizes termoplásticas [58]. O fato de não se ter atingido o limite de percolação é um indicativo de uma baixa dispersão da carga na matriz elastomérica, assim como, de um teor insuficiente das mesmas.

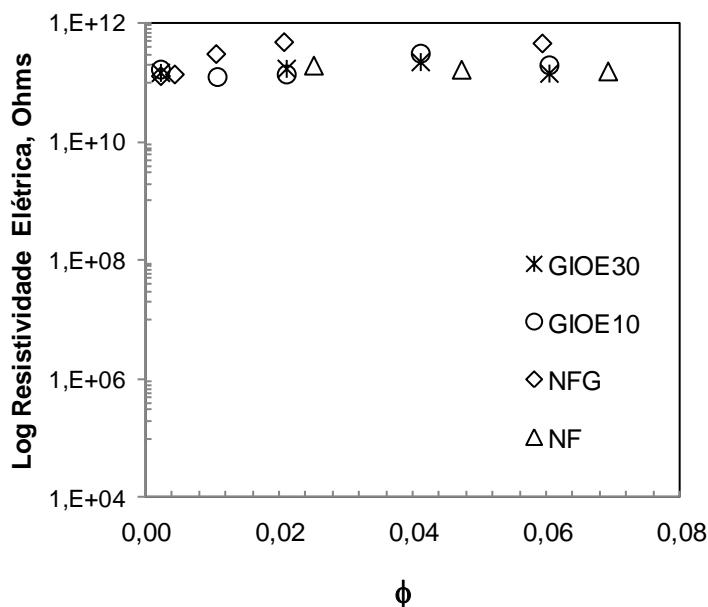


Figura 12. Logaritmo da resistividade elétrica das composições de HNBR com cargas de reforço a base de carbono.

CONCLUSÕES

As propriedades dos compostos de HNBR aditivados com *flakes* de grafite foram avaliadas. A adição de *flakes* de grafite GIOE10 e GIOE30 resultou em um maior incremento no módulo de rigidez e na dureza dos compostos obtidos.

O *flake* NFG não resultou em reforço no composto de HNBR, possivelmente em função da sua interação com o polímero e dispersão insuficientes. Os valores dos fatores de forma obtidos numericamente, assim como, do inchamento do polímero em solvente, confirmam estas avaliações.

Os grafites, quando adicionados, resultaram em um menor coeficiente de atrito para os compostos de HNBR através da formação de uma fina película de grafite entre o composto de borracha e a superfície metálica.

A propriedade elétrica do HNBR não foi alterada com a adição dos *flakes*, não sendo atingido o limite de percolação para este carga. Possivelmente, em função do baixo teor utilizado, assim como, de uma dispersão insuficiente.

As composições obtidas podem ser utilizadas como vedações elastoméricas, no entanto, incrementos na rigidez dos compostos são necessárias. Desta forma, a partir destes resultados e

conclusões, novos estudos serão conduzidos para avaliar as propriedades elétricas e de permeabilidade destes compostos de sistemas híbridos de NF + *flakes* de grafite.

Agradecimentos. Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul – FAPERGS. As Professores Raquel Santos Mauler, pelo apoio na disponibilização da infraestrutura, Prof. Robert Schuster, pela disponibilidade em ouvir meus anseios e direcionar o meu trabalho, Profa. Naira Maria Balzaretti, pelo apoio nas discussões dos resultados obtidos e pelas sugestões realizadas, Prof. Carlos Pérez Bergmann e Prof. Edílson V. Benvenutti, pelo apoio na caracterização dos *flakes* de grafite.

REFERENCIAS

- [1] White jr de SK “*Rubber Technologist’s Handbook*”. RAPRA Technology Ltda, Reino Unido, 2001
- [2] Novoselov, KS; Geim AK; Morose SV; Jiang D; Zhang Y; Dubonos SV; et al. *Science*; **306**, p.5696 (2004)
- [3] Chung DDL “*Review Graphite*”, Composite Materials Research Laboratory, State University of New York at Buffalo, J. Materials Sci., **37**, 1475 (2002)
- [4] Sengupta, R.; Bhattacharya, M.; Bandyopadhyay, S.; Bhowmick, A. K. *Progress in Polymer Science*, **36**, p.638 (2011)
- [5] CAI, W.; PINER, R. D.; STADERMAN, S. P.; SHAIBAT, M. A.; ISHII, Y.; YANG, D.; VELAMAKANNI, A. SCIENCE, v. 321, p. 1815, 2008
- [6] Morgan, G. Challenges of Temperature Extrems for Elastomer Materials. *Conference for High Performance Polymer for Oil & Gas*, Edinburg, Scotland, **2014**
- [7] Ghassemieh E “Enhancement of the Properties of EPDM/NBR Elastomers Using Nanoclay for Seal Application”, *Polymer Composites*, 10.1002, 1657 (2009)
- [8] High Performance Elastomers & Polymers for Oil & Gas Applications, Conference Proceedings, Smithers RAPRA, Aberdeen, Reino Unido. **2012**
- [9] Chandrasekaran, C. *Rubber Seals for Fluid and Hydraulic Systems*. Elsevier: Burlington: Massachusets, **2010**, p.14
- [10] Warren, P. A Study of the Factors that Affect Extrusion Resistance of Elastomers. *Sealing Technolgy*. **2012**, 7–11
- [11] Slay, B.; Streich, S.; Webber, W. Extreme Oil Field Seal Applications. *HPE & Polymers for Oil & Gas Applications*, Aberdeen, Reino Unido, **2012**
- [12] Mody, R.; Gerrard, D.; Goodson, J. Elastomers in the Oil Field. *Rubber Chemistry and Technology*. **2013**, 86, 449–469
- [13] Zhang, Y.; Wu, J.; Xia, H.; Yan, N.; Fei, G.; Yuan, G. *Macromolecular Materials and Engineering*, 296, p. 590 (2011)
- [14] Yasmin A, Luo J-J, Daniel IM, *Composites Science and Technology*, **66**, 1182 (2006)
- [15] WANG, L. L.; ZHANG, L. Q.; TIAN, M. *Mechanical and tribological properties of acrylonitrile-butadiene rubber filled with graphite and carbon black*. Materialsand Design, **39**, 450 (2012)
- [16] Ferreira CI, Bof RV, Mauler RS “Morphological, viscoelastic and mechanical characterization of polypropylene/exfoliated grafitenanocomposites”, *Polímeros Ciência e Tecnologia*, **6**, (2013)
- [17] DEBELAK B, LAFDI K “Use os exfoliated graphite filler to enhance polymer physical properites”, *Carbon*, 45, 1727 (2007)
- [18] Lian, H.; Li, S.; Liu, K.; Xu, L.; Wang, K.; Guo, W. *Polymer Engineering and Science*, p.2254 (2011)
- [19] Varghese TV, Kumar HA, Anitha S, Ratheesh S, Rajeev RS, Lakshmana Rao V, *Carbon*, **61**, 476486 (2013)
- [20] Paul, D. R.; Robeson, L. M. *Polymer*, 49, p.3187 (2008)
- [21] Leblanc, J. L. *Filled Polymers Science and Industrial Applications*. CRC Press, **2010**
- [22] TESSONNIERS JP, ROSENTHAL D, HANSEN TW, HESS C, SCHUSTER ME, BLUME R, GIRGSDIES F, PFANDER N, TIMPE O, SU DS, SCHLOGL R “Analysis of the Structure and Chemical Properties of Some Commercial Carbon Nanostructures”, *Carbon*, **47**, 1779 (2009)
- [23] Guerra BB, Furtado CRG, Coutinho FMB, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **104**, 289 (2004)
- [24] Sadasivuni KK, Ponnamma D, Thomas S, Grohens Y, *Progress in Polymer Science*, **39**, 749 (2014)

- [25] Sui, G.; Zhong, M.; Yang, X.; Zhao, S. – *Marcomol. Mater. Eng.*, 292, p.1020 (2007)
- [26] Guth, E.; Gold O. – *Physics Reviews*, 53, p.322 (1938)
- [27] Das, A.; Kasaliwal, G. R.; Jurg, R.; Boldt, R.; Fischer, D.; Stöckelhuber, K. W.; Heinrich, G. Rubber Composites Based on Graphene Nanoplatelets, Expanded Graphite, Carbon Nanotubes and their Combination: A Comparative Study. *Composites Science and Technology*. **2012**, 72, 1961–1967
- [28] Kraus, G. Swelling of filler-reinforced vulcanizates. *J. Appl. Polym. Sci.* **1963**, 7, 861–871
- [29] LEBLANC, J. L. *Filled Polymers Science and Industrial Applications*. CRC Press, 2010
- [30] Wang, L.; Ning, N.; Zhang, L.; Lu, L.; Tian, M.; Chan, T. *Composites: Part A*, 47, p.135 (2013)
- [31] Das, A.; Kasaliwal, G. R.; Jurk, R.; Boldt, R.; Fischer, D., Stöckelhuber, K. W. *Composites Science and Technology*, 72, p. 1961 (2012)
- [32] Kraus, G. Swelling of filler-reinforced vulcanizates. *J. Appl. Polym. Sci.* **1963**, 7, 861–871
- [33] Sheehan, C. J.; Bisio, A. L. Polymer/Solvent Interaction Parameters. *Rubber Chemistry and Technology*. **1966**, 39, 149
- [34] Flory PJ, Rehner J jr “Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks”, *J. Chemical Physics*, 11(11) (1943)
- [35] Kraus, G. *Reinforcement of Elastomers*, John Wiley & Sons, Estados Unidos, **1965**
- [36] ASTM D 1894–14 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 1894: Standard Test Method for Static and Kinetic Coefficients of Friction of Plastic Film and Sheeting. West Conshohocken, **2014**
- [37] Gregg, S. J.; Sing, K., S., W. Adsorption, surface area and porosity, London, **1982**
- [38] Xu, K.; Kocsis, K.; Schalrb, A. K. Friction and wear of HNBR with different fillers under dry rolling and sliding conditions. *Express Polymer Letters*. **2009**, 3(2); 126–136
- [39] Wang, L. L; Zhang, L. Q.; Tian, M. Mechanical and Tribological Properties of Acrylonitrile-butadiene Rubber Filled with Graphite and Carbon Black. *Materials and Design*. **2012**, 39, 450–457
- [40] SKELHORN, D. In Particulate-filled polymer composites; Rothon, R. N.(Edt.); Rapra Technology: Shrewsbury, 2003
- [41] BOKOBZA, L. *The reinforcement of elastomeric networks by fillers*, Macromol. Mater. Eng., v. 289, p. 607, 2004
- [42] POTTS, J. R.; DREYER, D. R.; BIELAWSKI, C. W.; RUOFF, R. S. *Graphene-based polymer nanocomposites*. *Polymer*, v. 42, p. 5–25, 2011
- [43] POTTS, J. R.; DREYER, D. R.; BIELAWSKI, C. W.; RUOFF, R. S. Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer*. 2011, 52, 5–25
- [44] SENGUPTA, R.; BHATTACHARYA, M.; BANDYOPADHYAY, S.; BHOWMICK, A. K. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites, *Progress in Polymer Science*, 2011, 36, 638–670
- [45] YOUNGS IJA “Geometric percolation model for non-spherical excluded volumes”, *J. Phys D*. 36(6), 738 (2003)
- [46] Celzard A, MCrae E, Deleuze C, Dufort M, Furdin G, Mareche JF “Critical concentration in percolating systems containing a high aspect-ratio filler”, *Phys Rev B*; **53(10)**, 6209 (1996)
- [47] NATSUKI T, ENDO M, TAKAHASHI T. Percolation study of orientated short-fiber composites by a continuum model. *Physica A*; v. 352(2–4); p. 498–508, 2005
- [48] Introduction to Percolation Theory. 2nd Ed., Taylor & Francis, London, UK 1994
- [49] PINNAVIAIA, T. J. and Beall, G. W. *Polymer–Clay Nanocomposites*, Wiley, Chichester, 2000
- [50] HESS WM, SWOR RA, MICEK EJ, *Rubber Chemistry and Technology*, **57**, 959 (1984)
- [51] NAKAJIMA, N.; *Rubber Chemistry and Technology*. 1981, 54, 266
- [52] COTTEN, G. R.; *Rubber Chemistry and Technology*. 1985, 58, 774
- [53] SHIGA, S.; FURUTA, M. *Rubber Chemistry and Technology*. 1985, 58, 1
- [54] COTTEN, G. R. *Rubber Chemistry and Technology*. 1984, 57, 118
- [55] SODOLSKI, H.; SZUMILO, A.; JACHYM, B. *Acta Physicis*. 1977, A51, 217
- [56] Jachym B, Sodolski H, Slupkowski T, Zielinski R, *Physics Status Solidi.*, A34, 675 (1976)
- [57] KOST, J.; NARKIS, M.; FOUX, A. *Polymer Engineering Science*. 1983, 23, 567
- [58] Ferreira, C. I. Nanocompósitos pp/grafite obtenção e propriedades. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008