

AVALIAÇÃO DO EFEITO DE NANOARGILA MODIFICADA NA VULCANIZAÇÃO DE SBR ATRAVÉS DA CURVA REOMÉTRICA E DSC

Maria Madalena C. Forte^{1*}, Karin J. S. Brito¹, Jordão Gheller Junior²

¹Universidade Federal do Rio grande do Sul - UFRGS, PPGEM, Campus do Vale, Porto Alegre – RS –
mmcforte@ufrgs.br

²Centro Tecnológico de Polímeros SENAI – Bairro Morro do Espelho – São Leopoldo - RS

Nanocompósitos de borracha que utilizam em sua formulação nanoargilas modificadas organicamente por sais de amônia quaternária podem ter suas características de vulcanização alteradas significativamente, já que estes sais podem atuar como ativadores. O objetivo deste trabalho é verificar a influência de uma montmorilonita modificada organicamente (OMMT) na reação de cura da borracha SBR (copolímero butadieno-estireno) com enxofre. Foram preparados nanocompósitos de SBR/OMMT por co-coagulação do látex da borracha com uma suspensão aquosa de Cloisite[®]20A, com três diferentes concentrações de nanocarga. O efeito da OMMT na reação de vulcanização com enxofre foi avaliado através da análise da curva reométrica obtida em reômetro tipo RPA (*Rubber Process Analyzer*) e do calor de vulcanização (ΔH_v) determinado por calorimetria diferencial exploratória (DSC). A dispersão das nanocamadas da argila na matriz de SBR foi avaliada por difratometria de raios-x (DRX).

Palavras-chave: nanoargila lamelar, nanocompósito elastomérico, calorimetria exploratória diferencial, curva reométrica, látex de SBR.

Evaluation of the modified nanoclay effect on the vulcanization of SBR through rheometric curve and DSC

Rubber nanocomposites with nanoclays organically modified by quaternary ammonium salts may have the curing features modified significantly, since the salts may act on the rubber cure system. The aim of this work is to evaluate the influences of an organically modified montmorillonite (OMMT) on the curing reaction of an SBR (styrene butadiene rubber) with sulfur. The SBR/OMMT nanocomposites were prepared by co-coagulating SBR latex and Cloisite[®]20A aqueous suspension at different nanoclay concentrations. The OMMT effect on the sulfur curing reaction was evaluated by the rheometric curve using a rheometer type RPA (*Rubber Process Analyzer*) and the heat of vulcanization (ΔH_v) using Differential Scanning Calorimetry (DSC). The evaluation of the clay nanolayers dispersion in the SBR matrix was accomplished by x-ray diffraction (XRD) analysis.

Keywords: lamellar nanoclay, rubber nanocomposite, Differential Scanning Calorimetry, rheometric curve, SBR latex.

Introdução

Recentemente nanocompósitos poliméricos com argilas do tipo de silicato lamelar tem sido alvo de muitas pesquisas [1-7], e vários trabalhos tem demonstrado que tais nanocompósitos, contendo baixos níveis de argila, apresentam propriedades como resistência mecânica e de barreira, bem como resistência ao calor, a chama, e a solventes superiores quando comparados aos compósitos poliméricos convencionais^[5].

Dentre as argilas lamelares, a montmorilonita (MMT) tem sido uma das mais utilizada em nanocompósitos poliméricos, apesar da sua natureza hidrofílica dificultar sua dispersão em polímeros orgânicos^[8,9]. Assim, a MMT modificada com sais orgânicos de amônio quaternário tem sido utilizada pela troca dos cátions inorgânicos por cátions orgânicos, obtendo-se uma

“organoargila” ou uma montmorilonita organicamente modificada (OMMT). A distância entre as nanocamadas ou nanolamelas da argila ou distância interplanar “d” depende grandemente da extensão da cadeia do grupo alquila e da proporção área de secção transversal/área disponível por cátion, ou seja, da capacidade de troca de cátion (CEC) do silicato lamelar. A conversão da argila hidrofílica em organofílica aumenta a interação desta com a matriz polimérica hidrofóbica ^[9-11] melhorando a adesão interfacial entre as fases. Para a obtenção de nanocompósito poliméricos com melhores propriedades físicas e mecânicas é necessário que haja intercalação ou esfoliação das lamelas da OMMT além de uma excelente interação entre o polímero e a nanocarga ou polímero-nanoargila.

Num composto elastomérico é necessário que o elastômero seja vulcanizado para que ocorra a formação de uma rede tridimensional responsável pela elasticidade do mesmo, o que o torna insolúvel em quaisquer solventes, e leva a um aumento da sua resistência mecânica e a deterioração causada pelo calor, luz e processos de envelhecimento. De acordo Flory ^[12], a força retrátil para resistir à deformação é proporcional ao número de ligações cruzadas por unidade de volume do elastômero. Logo, um aumento no número de ligações cruzadas conduz a um aumento na resistência a deformação do elastômero. No caso da vulcanização com enxofre, esta ocorre em elastômeros insaturados, como no caso da borracha SBR. O uso de aceleradores e ativadores aumenta a velocidade de vulcanização e afeta as propriedades finais do composto vulcanizado. A combinação dos ativadores óxido de zinco e ácido esteárico tem sido amplamente utilizado nos sistemas de cura de elastômeros insaturados. Em sistemas de vulcanização da borracha SBR com enxofre e o acelerador MBTS (2,2’-ditiobenzotiazol), o óxido de zinco pode se coordenar com ácido esteárico e com aminas presentes acelerando a cura do elastômero^[13].

Quatro métodos têm sido empregados na preparação de nanocompósitos de silicatos lamelares de acordo com a técnica utilizada, sendo estes, o de polimerização *in-situ*, intercalação via solução, intercalação por fusão e intercalação via co-coagulação ^[9-11,14,15]. Neste trabalho, por tratar-se de um elastômero, utilizou-se o método de intercalação via co-coagulação do látex de borracha SBR com a OMMT. No método de intercalação via co-coagulação a OMMT é misturada com a borracha SBR em forma de látex, onde os sabões presentes nesta emulsão possibilitam a molhabilidade da organoargila e seu intumescimento pela água devido à hidratação dos cátions nas galerias do silicato, permitindo a intercalação e, quiçá, alguma esfoliação das lamelas da argila. Esta suspensão é, então, coagulada. Considerando que a OMMT é organicamente modificada com sal quaternário de amônio, neste trabalho se verificou o efeito deste sal na vulcanização do SBR com enxofre.

Experimental

Materials

Látex de SBR 1502 (teor de sólidos = 23%) gentilmente fornecido pela Lanxess Participações Ltda (antiga Petroflex S/A). Argila organicamente modificada (OMMT) com sal quaternário de amônio (Cloisite[®] 20A) (~65%C18; ~30%C16; ~5% C14) com capacidade de troca catiônica de 95 meq/100g de argila, adquirida da Southern Clay Products Inc. Os ingredientes usados na formulação de elastômeros como o enxofre, os ativadores óxido de zinco e ácido esteárico, o anti-degradante 6PPD (N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilenodiamina), o acelerador primário MBTS (2,2'-ditiobenzotiazol) e o secundário, o ultra-acelerador TMTD (dissulfeto de tetrametiltiurã) foram adquiridos de fornecedores locais.

Preparação dos nanocompósitos de SBR

Em um copo de béquer de 2L foram preparadas suspensões aquosas com cerca de 2% de Cloisite[®] 20A, em quantidades equivalentes ao teor de nanoargila desejado. Em cada suspensão foram adicionados 500 mL da emulsão do látex de SBR1502 sob agitação vigorosa a 1600 rpm durante 60 min. Após a mistura, a suspensão látex SBR/OMMT permaneceu em repouso por 168 h para intumescimento da nanoargila pela água devido à hidratação dos cátions nas galerias do silicato. Passado o período de repouso, a suspensão látex SBR/OMMT foi vigorosamente agitada por mais 60 min e, então, co-coagulada utilizando-se solução eletrolítica de cloreto de sódio 10% e ácido sulfúrico 2% até se atingir pH 4,0. Os experimentos relativos à preparação das amostras do co-coagulado SBR/OMMT foram realizados conforme a Tabela 1. O co-coagulado SBR/OMMT ou o material precipitado foi lavado até se obter na água de lavagem pH 5,5, sendo em seguida seco em estufa à 60°C durante 24 h.

Tabela 1: Condições e reagentes utilizados na preparação dos co-coagulados SBR/OMMT

Amostras	Condições de preparação		Quantidades utilizadas		
	Tempo de intumescimento (h)	OMMT (phr)*	H ₂ O (g)	Látex (mL)	OMMT (g)
LB (branco)	168	zero	149	500	Zero
LNC3	168	3	149	500	3
LNC6	168	6	326	500	6,7
LNC9	168	9	490	500	10

* per hundred rubber (parte por cem de borracha)

Os compostos elastoméricos do co-coagulado SBR/OMMT foram preparados em misturador aberto de laboratório, constituído de dois cilindros com rotação oposta de 25 e 35 rpm. O diâmetro e comprimento útil (comprimento de mesa) dos cilindros são 150 e 350 mm, respectivamente, e a temperatura de processamento foi de 60°C. Todos os compostos foram preparados utilizando-se o mesmo procedimento de mistura segundo as formulações especificadas na Tabela 2.

Tabela 2: Formulações dos nanocompósitos de SBR/OMMT

Ingredientes	Formulações (phr)			
	FLB*	FLNC3	FLNC6	FLNC9
LB(branco)	100,0	---	---	---
LNC3	---	103,0	---	---
LNC6	---	---	106,0	---
LNC9	---	---	---	109,0
Óxido de zinco	5,0	5,0	5,0	5,0
Ácido esteárico	2,0	2,0	2,0	2,0
6 PPD	1,0	1,0	1,0	1,0
MBTS	1,0	1,0	1,0	1,0
TMTD	0,2	0,2	0,2	0,2
Enxofre	2,0	2,0	2,0	2,0
Total	111,2	114,2	117,2	120,2

* per hundred rubber (parte por cem de borracha)

Caracterização das amostras de SBR/OMMT

As amostras de SBR/OMMT co-coaguladas, não vulcanizadas, (LNC3,LNC6, LNC9) foram analisadas por difração de raios-x em um difratômetro DRX X'Pert Philips, com radiação $\text{CuK}_\alpha = 1,54242 \text{ \AA}$, 40 kV e 40 mA, com passo de $0,4^\circ/\text{min}$, para verificação da intercalação e/ou esfoliação da nanoargila nas mesmas. As amostras analisadas foram preparadas na forma de filmes planos livres de bolhas de ar, com espessura aproximada de 1 mm, através de prensagem à quente em uma prensa hidráulica sob pressão específica de 70 kgf/cm^2 a 160°C durante 5 min.

A vulcanização dos compostos foi avaliada em um reômetro tipo RPA (*Rubber Process Analyzer*) da Alpha Technology na temperatura de 160°C , tempo de 30 min, frequência de 100 cpm e arco de oscilação de $\pm 0,5^\circ$. Os parâmetros medidos foram: torque máximo (M_H), torque mínimo (M_L), tempo ótimo de cura (t_{90}) e tempo de *scorch* ou pré-vulcanização (t_{s1}), tendo sido obtido das curvas reométricas. Os compostos (10 mg) foram analisados em um equipamento DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) Q20 da TA Instruments da temperatura ambiente até 250°C , sob taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, em atmosfera de N_2 . Os parâmetros avaliados foram o calor ou entalpia (ΔH_v) de vulcanização, a temperatura inicial (T_o), do pico (T_p) e final (T_f) do intervalo relativo a reação de vulcanização.

Resultados e Discussão

A argila selecionada para a preparação dos nanocompósitos de SBR/OMMT foi a Cloisite[®]20A, tendo como substituintes somente radicais do tipo hidrocarboneto e, portanto, com

características hidrofóbicas. Considerando que os nanocompósitos SBR/OMMT foram preparados pelo processo de co-coagulação látex/argila, o agente emulsificante da emulsão do látex de SBR, um sabão aniônico normalmente um oleato de potássio ou sódio, ou outros sabões resinosos, foram igualmente importantes na estabilidade coloidal da nanoargila no meio. Pode-se atribuir a estes sabões a melhor molhabilidade da OMMT no meio, já que se observou a formação de uma emulsão da organoargila hidrofóbica junto ao látex de SBR. Durante a co-coagulação do látex SBR/OMMT não foi observado precipitação ou resíduo da OMMT, nem separação desta do látex.

Morfologia do co-coagulado SBR/OMMT

As amostras dos diferentes co-coagulados de SBR/OMMT foram analisadas comparativamente com amostras de Cloisite®20A e de látex de SBR. A Figura 1 mostra os difratogramas de raios-X de amostras da nanoargila, dos co-coagulados com 3 e 9 phr de OMMT (respectivamente LNC3 e LNC9) e do SBR puro, utilizado como branco (LB). Pode-se observar que houve desaparecimento do pico relativo a nanoargila com máximo em torno de $3,5^\circ$ ($d = 2,54$ nm), e aparecimento de picos em ângulos teta inferiores em função da quantidade da nanocarga no composto.

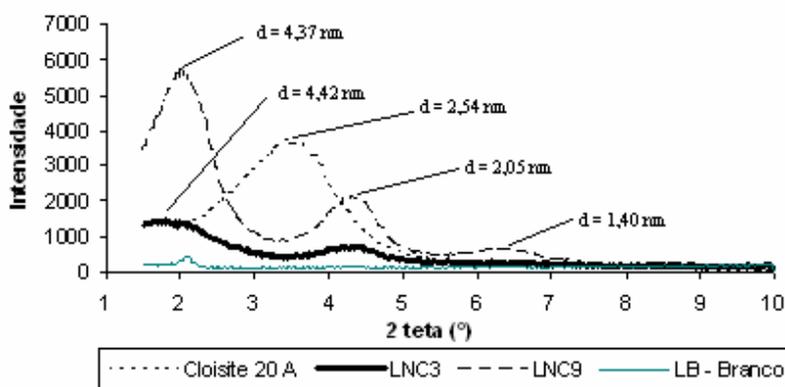


Figura 1. Difratogramas de DRX dos co-coagulados de SBR/OMMT (LNC3; LNC9) e SBR (LB-branco) não vulcanizados e da Cloisite®20A.

Pelas distâncias interplanares “d” se observa claramente que houve intercalação do polímero entre as nanolamelas da argila, já que as distâncias interplanares d_{001} das amostras LNC3 e LNC9 foram iguais a 4,42 e 4,37 nm, respectivamente, sendo superiores a observada para a Cloisite®20A (2,54 nm). O pico em menor ângulo (pico mais agudo) na curva de DRX das amostras co-coagulada SBR/OMMT corresponde à distância interplanar d_{001} da nanoargila intercalada pelo SBR. O pico menos pronunciado em ângulo teta superior, observado para ambas amostras, pode ser uma consequência do colapso de algumas nanolamelas da argila, em consequência da extração do sal de amônia quaternário $((CH_3)_2(HT)_2N^+)$ da OMMT, durante o processo de co-coagulação, o que

levaria a uma redução da distância interplanar das nanolamelas. Esta observação é passível de acontecer já que reações de troca iônica podem ocorrer em certa extensão, entre os cátions do sal de amônia quaternário e os cátions em excesso dos flocculantes (Na^+ e H^+). O colapso de lamelas da argila pode ainda ser favorecido durante a vulcanização dos nanocompósitos de SBR/OMMT, pela extração do sal de amônia quaternário (amina) residual devido a coordenação deste com o zinco do ativador (ZnO) reforçando a formação do complexo de Zn-acelerador¹³ conforme já relatado por Varghese *et al*¹⁶.

Pelos valores das distâncias interplanares determinados por análise de DRX, pode-se observar que houve mudança nas galerias da argila lamelar e intercalação polímero-nanocarga. No entanto, nada se pode concluir a respeito à morfologia final da nanocarga na matriz polimérica, já que havendo esfoliação não se observam picos de difração interlamelar, uma vez que as lamelas se encontrariam em uma forma desorganizadas ou esfoliadas, e não mais em uma forma organizada. Assim, a presença de picos de difração não exclui a possibilidade de que parte da nanoargila se encontre esfoliada, o que pode ser observado através da análise morfológica do composto por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

Características da Vulcanização dos nanocompósitos SBR/OMMT

Na prática, observou-se que a vulcanização dos compostos preparados com os co-coagulados SBR/OMMT foi muito mais rápida do que a do composto com somente SBR. A influência da Cloisite®20A na reação de vulcanização do SBR com enxofre nos co-coagulados SBR/OMMT, em relação ao SBR puro, pode ser observada através da variação da curva reométrica e do calor de vulcanização determinado por DSC.

A Figura 2 apresenta as curvas reométricas dos compostos de SBR com e sem OMMT e a Tabela 3 apresenta os valores dos parâmetros reométricos obtidos a partir destas curvas. Pela curvas reométricas verifica-se que há uma diminuição do tempo ótimo de cura (t_{90}) e *scorch* ou pré-vulcanização (t_{s1}) para todos os nanocompósitos SBR/OMMT em relação ao SBR puro (FLB-branco). Resultados similares também foram observados para outros nanocompósitos elastômero/nanoargila^[6,16,17], o que corrobora o efeito de ativação da OMMT sobre o sistema de vulcanização, resultando em uma maior velocidade de cura quando comparado com o SBR sem nanoargila (FLB-branco).

A diferença na velocidade de cura dos compostos SBR/OMMT pode ser atribuída à interação diferenciada do sal quaternário de amônia da OMMT com o zinco do complexo formado com o acelerador do sistema de vulcanização. Segundo Heideman *et al.*¹³, o zinco coordena com aminas terciárias presentes num sistema contendo ácido esteárico, conforme mostrado na Figura 3,

favorecendo fortemente a solubilidade e a reatividade do complexo de zinco com o acelerador e conseqüentemente aumentando a velocidade de vulcanização.

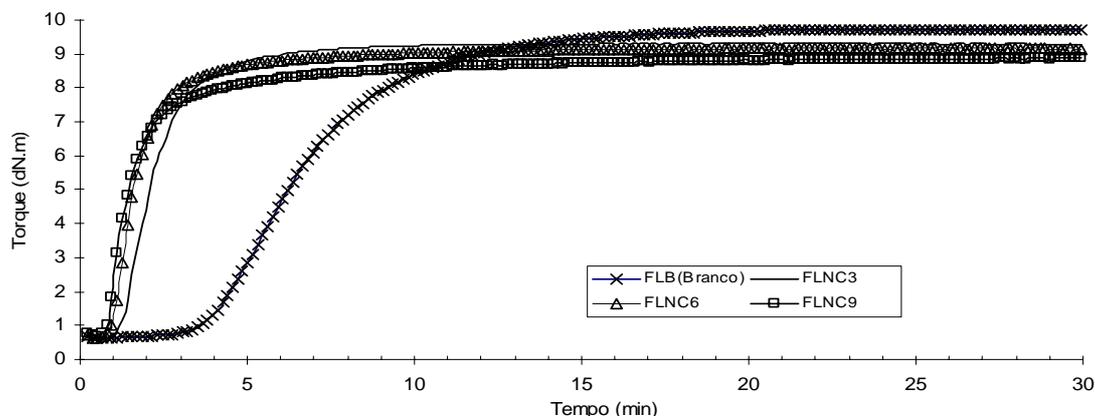


Figura 2. Curvas reométricas obtidas à 160°C do composto (FLB - branco) e nanocompósitos de SBR com 3 (FLNC3), 6 (FLNC6) e 9 (FLNC9) phr de OMMT.

Tabela 3: Parâmetros reométricos da vulcanização dos nanocompósitos de SBR/OMMT

Parâmetros	FLB (branco)	FLNC3	FLNC6	FLNC9
t_{s1} (min)	4,20	1,35	1,07	0,94
t_{90} (min)	11,16	4,00	3,56	4,63
M_H (d·Nm)	9,73	9,30	9,17	8,87
M_L (d·Nm)	0,61	0,58	0,63	0,69

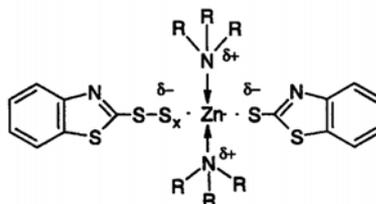


Figura 3. Complexo acelerador MBTS com íon zinco estabilizado por amina¹³.

A diminuição do t_{90} e do t_{s1} para o nanocomposto de SBR/OMMT FLNC6 em relação ao FLNC3, pode ser devido unicamente ao aumento da concentração da nanoargila de 3 para 6 phr, o que favorece uma maior quantidade do sal de amônia quaternário para formação do complexo sugerido por Heideman *et al.*¹³. No entanto, um aumento maior da concentração da OMMT, ao redor de 9 phr, pode levar a uma competição entre o efeito de aceleração da vulcanização, pela maior disponibilidade do sal de amônia quaternário, e o de impedimento estérico causado pelas lamelas da nanoargila dificultando o acesso dos aceleradores e agente de cura ao elastômero.

As curvas de DSC dos nanocompósitos de SBR com 3, 6 e 9 phr de OMMT comparativamente a do composto SBR, relativas a primeira corrida, estão mostradas na Figura 4.

Pode-se observar que o evento exotérmico relativo à reação de cura do elastômero com enxofre ocorre no intervalo de 150° a 250°C. Com exceção da amostra com 3 phr de OMMT, observa-se que há um evento endotérmico em torno de 100°C relativo à volatilização de água, já que as amostras se encontravam armazenadas a baixa temperatura, e previamente as análise, foram mantidas a temperatura ambiente, acarretando na condensação de água sobre estas.

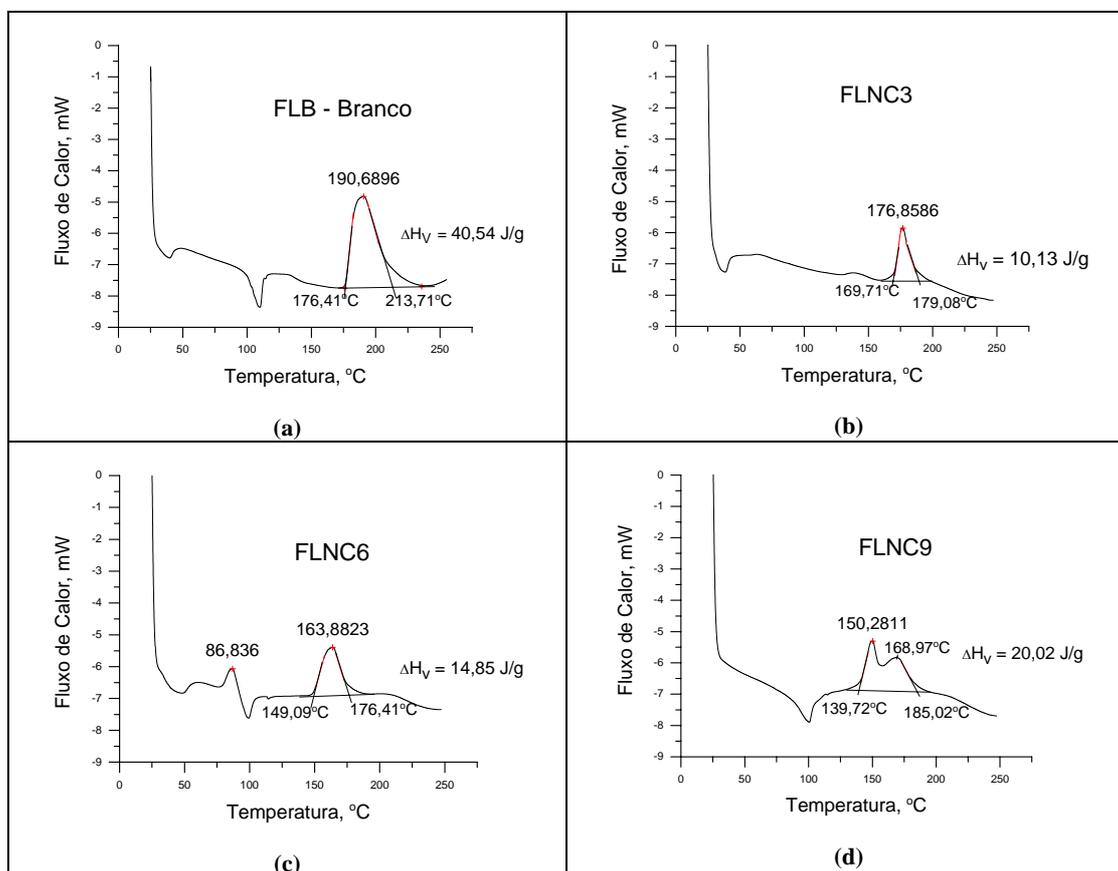


Figura 4. Curvas de DSC do composto (a) e nanocompósitos de SBR com 3 (b), 6 (c) e 9 phr (d) de OMMT.

Verifica-se pelos termogramas de DSC que há claramente um deslocamento da temperatura máxima do pico de cura do SBR de 190°C (composto sem nanocarga) (Fig 4a) para valores inferiores com o aumento da concentração de OMMT no composto. O perfil do pico de vulcanização do nanocompósito de SBR com 9 phr de OMMT (Fig 4d) foi bimodal, o que sugere um efeito diferenciado da nanoargila quando em alta concentração, que pode estar relacionado com a sua morfologia, o que demanda uma investigação mais detalhada. A adição de OMMT no SBR resultou inicialmente numa redução significativa do calor de reação (ΔH_v) (Fig 4b), mostrando que a nanocarga tem efeito significativo no comportamento de cura do elastômero. Maiores concentração de OMMT, por outro lado levaram a um aumento progressivamente do ΔH_v , apesar destes serem ainda significativamente inferior ao do composto de SBR sem nanoargila.

Tem-se observado que o efeito das cargas inorgânicas na reação de vulcanização é complexo e depende do tipo da carga. Conforme já observado por Bhaumick *et al*¹⁸ a adição de até 20 phr de carga inorgânica numa formulação de borracha natural com enxofre aumentou a entalpia de reação, ocorrendo um decréscimo desta para concentrações superiores. A Tabela 4 mostra comparativamente os valores das temperaturas iniciais (T_o), finais (T_f) e máximas (T_p) do pico da reação de cura do SBR sem e com OMMT, obtidos a partir das curvas de DSC (Fig. 4).

Tabela 4: Temperaturas e calor de reação da vulcanização dos nanocompósitos de SBR/OMMT

Amostras	ΔH_v (J/g)	Temperaturas (°C)			
		T_o	T_f	T_p	
				Evento 1	Evento 2
FLB	40,54	176,41	213,71	190,69	...
FLNC3	10,13	169,71	179,08	176,86	...
FLNC6	14,85	149,09	176,41	163,88	...
FLNC9	20,02	139,72	185,02	150,28	168,97

T_o : Temp. inicial; T_f : Temp. final e T_p : Temp. máxima do pico da vulcanização

O aumento da concentração reduziu significativamente os valores das temperaturas relativas ao pico de vulcanização do SBR. Por outro lado, Segundo Brazier *et al.*¹⁹ o aumento da concentração dos aceleradores diminui as temperaturas T_o e T_p mas não interfere no valor de ΔH_v da reação de vulcanização, se a concentração do enxofre for mantida constante. No entanto, nos nanocompósitos de SBR/OMMT aqui estudados, se observou tanto redução dos valores da temperatura como do calor de reação, como já observado nas curvas de DSC (Fig.4). Logo, conforme também observado nas curvas reométricas (Fig. 3), a adição de OMMT provoca a aceleração do sistema de vulcanização nas formulações utilizadas resultando num efeito similar ao aumento da concentração de aceleradores. Assim, o efeito da nanocarga sobre o comportamento de cura do elastômero, comparativamente ao efeito já conhecido de cargas convencionais, requer maior investigação.

Conclusões

O processo de co-coagulação de látex de SBR com OMMT utilizado neste trabalho permitiu a obtenção de nanocompósitos intercalados, não se excluindo, até o momento, a possibilidade de ter ocorrido esfoliação parcial das nanolamelas da argila, que deverá ser analisado por MET.

Verificou-se que a Cloisite[®]20A acelera a reação de cura do elastômero nos nanocompósitos SBR/OMMT, devido a redução observada no tempo de pré-vulcanização (t_{s1}) e no tempo ótimo de cura (t_{90}) nas curvas reométricas dos nanocompósitos com 3, 6 e 9

phr de nanoargila. O efeito da OMMT na aceleração da reação de cura do SBR com enxofre também foi comprovado pela redução dos valores das temperaturas inicial (T_0) e máxima (T_p) do intervalo de cura, e do valor da entalpia de vulcanização (ΔH_v) de todos os nanocompósitos SBR/MMT. Observou-se que houve uma boa correlação entre os valores de T_0 e T_p , e ΔH_v , determinados por DSC, e os parâmetros da reação de cura dos nanocompósitos vulcanizados com enxofre, determinados por RPA.

A adição da nanoargila Cloisite®20A no composto de SBR vulcanizado com enxofre resultou numa redução inicial significativa do calor de vulcanização, o qual aumentou progressivamente com o aumento da concentração de OMMT no nanocompósitos.

Agradecimentos

Os autores agradecem à empresa Lanxess Participações Ltda. (antiga Petroflex S.A.), ao LACER/EE pelas análises de DRX e ao CNPq pelo auxílio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. M. Kawasumi. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2004, 42, 819.
2. M. Ganter; W. Gronski; P. Reichert; R. Mülhaupt. *Rubber Chem. Technol.* 2003, 74, 221.
3. M. Abdollahi, A. Rahmatpour, J. Aalaie, H. Khanli. *e-Polymers* . 2007, 74, 1.
4. Y. Wang; H. Zhang; Y. Wu; J. Yang; L. Zhang. *J. Appl. Polym. Scienc.* 2005, 96, 324.
5. S. Sadhu; A.K. Bhowmik. *Rubber Chem. Technol.* 2003, 76, 860.
6. S. Varghese; J. Karger-Kocsis. *Polymer.* 2003, 44, 4921.
7. Y.P. Wu et al. *Comp. Sc. Technol.* 2005. 65,1195.
8. J. Kim; T. Oh; D. Lee. *Polymer Internationa.* 2003, 52, 1203.
9. S.C. Tjong. *Materials Science and Engineering:R:Reports.* 2006, 53, 73.
10. S.S. Ray; M. Okamoto. *Progress in Polymer Science.* 2003, 28, 1539.
11. M. Alexandre; P. Dubois. *Materials Science and Enginneering:R:Reports.* 2000, 28,1.
12. P.J. Flory. in *Principles of Polymer Chemistry.* Cornell University Press, Ithaca. NY. 1953.
13. G. Heideman; R.N. Datta; J.W.M. Noordermeer. *Rubber Chem. Technol.* 2004, 77,512.
14. L. Zhang; Y. Wang; Y. Wang; Y. Sui; D. Yu. *J. Appl. Polym. Scienc.* 2000, 78, 1873.
15. A. Mohammad; G. P. Simon. *Polymer nanocomposites.* Edited by Yiu-Wing Mai and Zhong-Zhen Yu. Cambridge England; Woodhead Publishing Limited, 2006, 297-324.
16. S.Varghese; J. Karger-Kocsis. *J. Appl.Polym. Sci.* 2004, 91,813.
17. P. Meneghetti; S. Shaikh; S.Qutubuddin. *Rubber Chem. Technol.* 2009, 81,821.
18. M.L. Bhaumick; D. Banerjee; A.K. Sircar. *J. Appl.Polym. Sci.* 1965, 9, 1367.
19. D.W. Brasier; G.H. Nickel. *Rubber Chem. Technol.* 1975, 48, 26.