

SAYFO PETRA¹, MÉSZÁROS LÁSZLÓ^{1,2}

A KEVERÉSI FOLYAMAT PARAMÉTEREINEK HATÁSA GRAFÉN NANORÉSZECSEKÉKKEL TÁRSÍTOTT ELASZTOMEREK MECHANIKAI TULAJDONSÁGAIRA ÉS A KOPÁSÁLLÓSÁGUKRA

INFLUENCE OF MIXING PROCESS PARAMETERS ON THE MECHANICAL PROPERTIES AND WEAR RESISTANCE OF ELASTOMERS COMBINED WITH GRAPHENE NANOPARTICLES

A grafén nanorészecskék alkalmazása számos területen, köztük elasztomerek mechanikai tulajdonságainak és kopásállóságának javításában, ígéretes eredményekkel kecsegtet, akár kis koncentrációban is. Ahhoz azonban, hogy ezt a pozitív hatását teljes mértékben kifejthesse, olyan keverékkészítési folyamatra van szükség, amely mellett, hogy beilleszthető a gumiiparban megszokott eljárások közé, biztosítja a nanorészecskék megfelelő elosztatását a keverékben, és egyúttal minimalizálja azok aggregációját. Munkánk során belső keverőben állítottunk elő grafént tartalmazó sztírol-butadién kaucsuk (SBR) és nitril-butadién kaucsuk (NBR) mintákat különböző keverési idővel és fordulatszámmal. A vulkanizációs-, szakító- és kopatávizsgálatok, valamint elektronmikroszkópos felvételek alapján elmondható, hogy a hosszabb ideig tartó, nagyobb nyírás elősegítette az aggregátumok szétbomlását, és ezáltal a tulajdonságok javulását, azonban a keverés során kialakuló magas hőmérséklet korai vulkanizációhoz vezetett néhány minta esetében.

The utilization of graphene nanoparticles, even at low concentrations, shows potential in various fields, one of which is enhancing the mechanical properties and wear resistance of elastomers. However, to fully utilize this positive effect, a compounding process is required that is not only compatible with the conventional methods used in the rubber industry but also ensures the proper dispersion of nanoparticles in the compound as well as minimizing the aggregation. Our research involved the preparation of graphene containing styrene-butadiene rubber (SBR) and nitrile-butadiene rubber (NBR) samples using an internal mixer at varying mixing times and rotation speeds. The results from vulcanization, tensile, abrasion tests, and electron microscopy images demonstrate that longer periods of higher shear aided in breaking up the aggregates, and thus improved the properties. However, the high temperature during mixing caused early vulcanization of some samples.

1. BEVEZETÉS

A modern társadalom műszaki és kereskedelmi felhasználású termékeinek alapanyagai között egyre nagyobb teret hódítanak a polimerek és kompozitjaik. Ezen anyagok között jelentős súllyal bírnak az elasztomerek és azok különféle társított változatai. A gumiipar termékei közül leggyakrabban a járművek gumiabroncsával találkozunk, azonban számos más területen is (tömítések, tömlők, sportszerek, egészségügyi termékek stb.)

nélkülözhetetlenek. A gumik alapanyagaként a természetes kaucsuk (NR) mellett számos mesterséges polimert is felhasználnak, amelyek között található általános célú szintetikus kaucsukok, úgymint a butadién kaucsuk (BR) és sztírol-butadién kaucsuk (SBR). Ezeket az NR-hez hasonló területeken alkalmazzák. Léteznek még

¹ Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Polimertechnika Tanszék, 1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3.

² ELKH-BME Kompozittechnológiai Kutatócsoport, 1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3.

speciális kaucsukok, pl. nitril-butadién kaucsuk (NBR) és kloroprén kaucsuk (CR), amelyeket különleges tulajdonságaik, mint a jó olajállóság vagy a nagy szilárdság, bizonyos célokra különösen alkalmassá tesznek [1].

A kaucsukok mellett a gumiiparban a legnagyobb mennyiségben felhasznált alapanyagcsaládot a töltő- és erősítőanyagok jelentik, amelyekre elsősorban a termék mechanikai tulajdonságainak célzott befolyásolásához van szükség. A legtöbb gumiipari termék esetében ezt a funkciót a korom látja el, de alkalmaznak még szilikát és számos egyéb ásványi eredetű anyagot is. A hagyományos töltőanyagok mellett a kutatás-fejlesztésben egyre nagyobb teret nyernek a nanorészecskék, amelyek új lehetőségeket nyitnak meg [2, 3].

A nanorészecskék egyik előnyös tulajdonsága a nagy fajlagos felület, amely lehetővé teszi, hogy a polimer mátrixszal erős kölcsönhatás alakuljon ki. Másik előnyük az úgynevezett mérhetőből fakad, amelynek lényege, hogy a kisméretű részecskékben kisebb valószínűséggel fordulnak elő hibahelyek. E kettőnek eredményeként azonos mechanikai tulajdonságok eléréséhez sokkal kisebb koncentrációban kell nanorészecskéket alkalmaznunk, mint hasonló anyagszerkezetű, de nagyobb szemcseméretű társaikat. Jó példa erre a grafén, amely a grafit egy atomi vastagságú rétegének megfeleltethető 2D-s nanorészecske. Míg a grafitot a jellemzői kevésbé teszik alkalmassá arra, hogy polimer mátrixban erősítő funkciót lásson el, addig a grafén már rendkívül kis koncentrációban is javíthatja az elasztomer termékek szilárdságát, kopásállóságát [4, 5].

Az egyik legnagyobb megoldandó probléma a nanorészecskék kapcsán az aggregáció elkerülése a keverékkészítés során. Az aggregációért éppen a nagy fajlagos felület a felelős, ugyanis a részecskék ennek köszönhetően egymással is erős kölcsönhatást alakítanak ki. Az így képződő aggregátumokat a polimerbe való bekeverés során fel kell bontani ahhoz, hogy a nanorészecskék előnyei érvényesülhessenek [6-8].

Az elasztomer nanokompozitok előállításához célszerű olyan berendezéseket alkalmazni, amelyek a gumiiparban jelenleg is elterjedtek, így az új gyártási folyamat kisebb beruházási költséggel jár. Továbbá, a nanorészecskék bekeverése történhet más adalékanyagok hozzáadásával összevontan, ezzel csökkentve a szükséges lépéseket a gyártási folyamatban. Ilyen hagyományos keverőberendezés pl. a belső keverő. Ezeknél az aggregátumok felbontásához fontos megtalálni azokat a keverési paramétereket, amelyekkel az ehhez szükséges nyírási körülményeket el tudjuk érni. Ez jelentheti többek között a fordulatszám vagy a keverési időtartam megválasztását [9-11].

Munkánk során belső keverőben állítottunk elő NBR és SBR mintákat. Minden minta azonos mennyiségű grafén nanorészecskét és a vulkanizáláshoz szükséges adalékanyagokat tartalmazott. A keverékkészítést eltérő fordulatszámokkal és különböző ideig végeztük. A két különböző mátrixanyag alkalmazásának célja az volt, hogy egy apoláris és egy poláris kaucsukot is megvizsgálva akár általánosabb, nem csak egyetlen polimerre jellemző következtetéseket is levonhassunk a grafén jelenlétének hatásaival kapcsolatban. A grafén a szilárdság és a kopásállóság növelésére egyaránt alkalmas elasztomerekben, így munkánk során ezeknek a tulajdonságoknak a vizsgálatára is hangsúlyt helyeztünk.

2. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

Két különböző kaucsukot alkalmaztunk. Ezek egyike az European 1502 típusú, 23,5% sztirol tartalmú SBR kaucsuk (Eni Versalis, Olaszország), továbbiakban SBR; másik a PERBUNAN 1846 F típusú, 18% akrilnitril tartalmú NBR kaucsuk (ARLANXEO Corporation, USA), továbbiakban NBR. A vulkanizációs folyamat segítéséhez aktivátorként 5 phr cink-oxidot (Natural Sourcing, USA)

1. táblázat: A minták jelölése

Minta jelölése	Mátrixanyag	Fordulatszám [rpm]	Keverési idő [perc]
SBR 40/5	SBR	40	5
SBR 40/10	SBR	40	10
SBR 40/20	SBR	40	20
SBR 60/5	SBR	60	5
SBR 60/10	SBR	60	10
SBR 60/20	SBR	60	20
NBR 40/5	NBR	40	5
NBR 40/10	NBR	40	10
NBR 40/20	NBR	40	20
NBR 60/5	NBR	60	5
NBR 60/10	NBR	60	10
NBR 60/20	NBR	60	20

és 1 phr sztearinsavat (Sciencelab.com, USA), gyorsítóként 1 phr N-ciklohexil-2-benzotiazol-szulfénamidot (SunBoss Chemicals Corp., Kanada), vulkanizálószerként 2 phr ként (Mangalore Refinery & Petrochemicals Ltd., India) használtunk. Minden minta 5 phr XG sciences által gyártott xGnP M-25 típusú grafént tartalmazott.

A összetevők belső keverőbe történő adagolásának sorrendje megegyezett a komponensek fenti felsorolásának sorrendjével. A keverékkészítést Brabender Lab-Station (Brabender GmbH & Co.KG, Németország) típusú belső keverővel, 50 cm³ térfogatú kamrában, 3 részletben végeztük, majd a keverékeket LRM-SC-110/T3E típusú (Labtech Engineering Co., Ltd., Thaiföld) hengerszáron egyesítettük. Az egyesítés során a hengerek közti résméret 1,0 mm, a hengerek hőmérséklete 50 °C, fordulatszáma 6 és 8 rpm volt.

A keverékek előállításánál 2 különböző fordulatszámot (40 és 60 rpm) és 3 különböző keverési időt (5, 10, 20 perc) alkalmaztunk. A keverési időt a grafén hozzáadásának befejezésétől számítottuk. A minták jelölését a keverési paraméterek alapján az 1. táblázat mutatja.

A vulkanizációs vizsgálatokat D-RPA 3000 típusú (MonTech, Svájc) vulkaméterrel végeztük, 1°-os amplitúdóval, 1,67 Hz frekvencián 30 percig. SBR mátrixú minták esetén 180 °C-on, NBR mátrixúaknál 170 °C-on végeztük a vizsgálatot. Az eredményül kapott, mintánként eltérő vulkanizációs időnek ($t_{0,9}$) megfelelően a mintákat Teach-line Platen Press E200 típusú (Dr. Collin GmbH, Németország) hidraulikus présel 200 bar nyomáson egy 160x160x2 mm-es keretben vulkanizáltuk.

A szakítóvizsgálatokat az ISO 37:2017 szabványnak megfelelően végeztük Z005 típusú (Zwick GmbH & Co. KG, Németország) szakítógéppel. A húzási sebesség 500 mm/perc, a befogási távolság 60 mm volt.

A koptatóvizsgálatokhoz forgódobos koptatógépet (Microvision Engineering Pvt. Ltd., India) használtunk, amelyen egy koptatási ciklus 40 m úthossznak feleltethető meg. A hengeres alakú próbatestek 16 mm átmérőjű, kör alakú felületen érintkeztek a koptató hengerrel. A minta vizsgálat előtt és után mért tömegének különbségéből adódott a kopási tömegveszteség. A szakító- és koptatóvizsgálatokat egyaránt mintánként 3-3 ismétléssel végeztük el.

A pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételeket JEOL JSM 6380LA típusú (Jeol Ltd., Japán) elektronmikroszkóppal készítettük. A SEM felvételek minden esetben a szakítóvizsgálatnak alávetett próbatestek tönkremeneteli felületéről készültek. A próbatesteket préselt lemezekből munkáltuk ki, amelyek síkja a SEM felvételeken minden esetben a vízszintes iránynak felel meg.

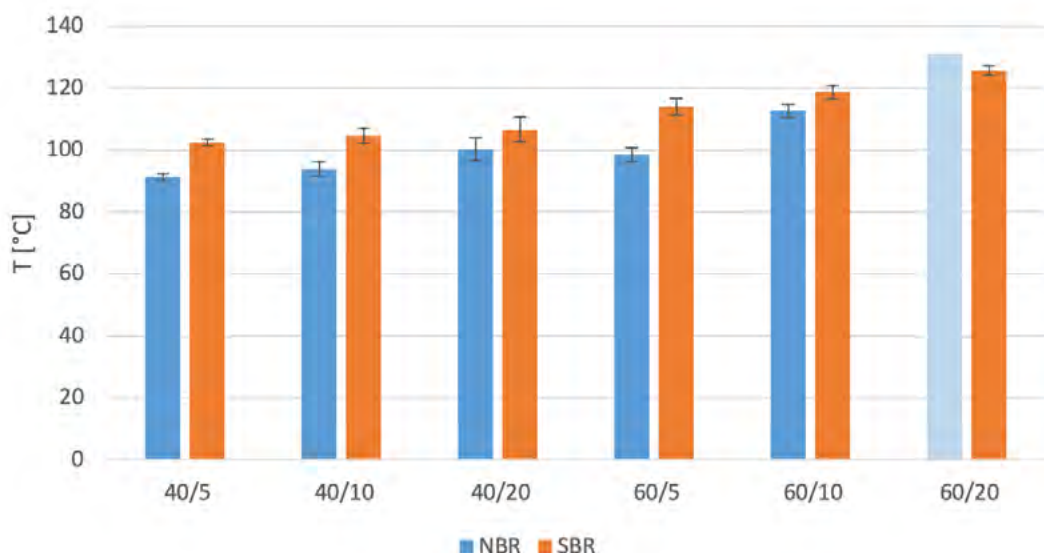
3. EREDMÉNYEK

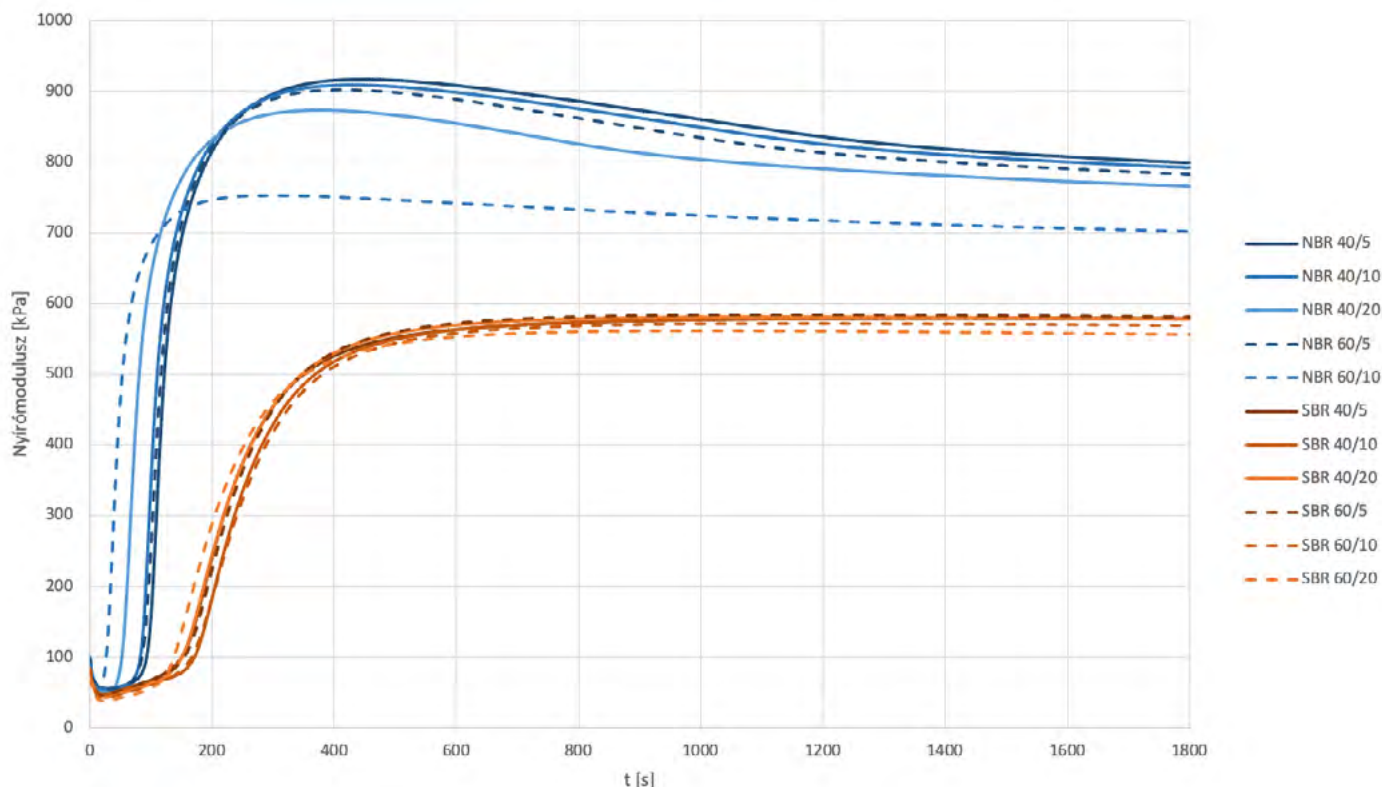
3.1. KEVERÉS SORÁN KIALAKULÓ HŐMÉRSÉKLET

A keverékkészítést mintánként 3-3 részletben végeztük el, ügyelve az azonos kamratöltöttségre. A belső keverőben történő keverés során az ömledék hőmérséklete folyamatosan nőtt, a keverés végén érte el a maximumot (ezeket az értékeket az 1. ábra mutatja be). Ez a keverés során bekövetkező belső súrlódással magyarázható. Az 1. ábra alapján elmondható, hogy a maximális ömledék hőmérséklet a fordulatszám és a keverési idő növekedésével egyaránt nőtt, ahogy az várható volt. Továbbá, az NBR mátrixú keverékek esetében rendre alacsonyabb hőmérsékletet mértünk, mint az azonos keverési paraméterekkel előállított SBR mátrixú keverékekénél. Ez feltehetően a kétféle kaucsuk eltérő folyóképességével magyarázható: a gyártók által megadott adatok alapján az NBR Mooney viszkozitása 100 °C-on 45 MU, míg az SBR esetében ugyanez az érték 52 MU. Ebből a különbségből fakadóan a keverés közben a két kaucsuk típusnál eltérő belső súrlódás alakult ki.

A fentiek alól kivételt képez az NBR 60/20 minta, amelynek hőmérséklete keverés közben meghaladta a 130 °C-ot, majd elkezdett lehűlni. A keverési idő leteltével a keverőkamrát kinyitva láthatóvá vált, hogy a keverék felvette a rotorok és a kamra falának alakját, ezzel bizonyítva, hogy jelentős mértékű vulkanizáció játszódott le. A vulkanizáció magyarázza a hőmérséklet visszaesését is: mivel a vulkanizátum a rotorokkal együtt forgott, csökkent a belső súrlódás miatt felszabaduló hőmennyiség. Ennek következtében az NBR 60/20 mintán a későbbi vizsgálatokat már nem végeztük el.

1. ábra: A keverés során kialakult maximális ömledék hőmérsékletek





△ 2. ábra: A keverékek vulkanizációs görbéi, az SBR mátrixú minták vizsgálata 180 °C-on, az NBR mátrixúaké 170 °C-on történt

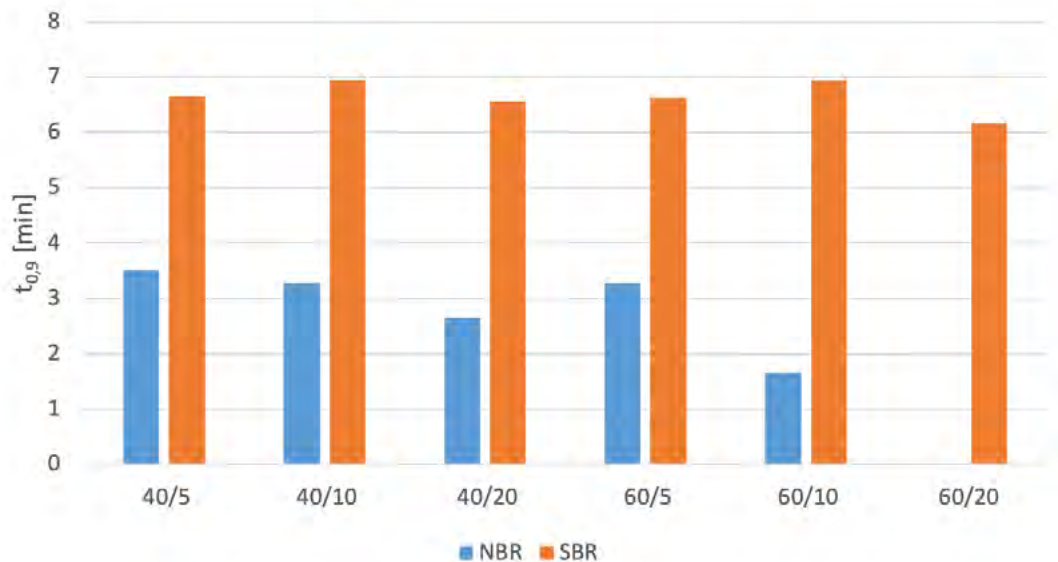
3.2. VULKANIZÁCIÓS VIZSGÁLATOK EREDMÉNYEI

A vulkanizációs görbéket a 2. ábra mutatja be. Látható, hogy a vulkanizációs folyamatot elsősorban a mátrixanyag határozta meg. Az NBR mátrixú keverékek vulkanizációja gyorsabb volt, mint az SBR mátrixúaké, azonban a platót követően reverziót figyelhetünk meg, ami az SBR mátrix esetében kevésbé jellemző. Ennek oka lehet egyrészt, hogy az NBR-ben nagyobb a butadién aránya, és ezáltal több lehetőség volt a keresztkötések kialakulására. Másik lehetséges ok a mátrixokban jelenlévő különböző oldalcsoportok (NBR-ben nitrilcsoport, SBR-ben fenilcsoport) okozta eltérő kémiai környezet. A két mátrixanyag közötti eltérés

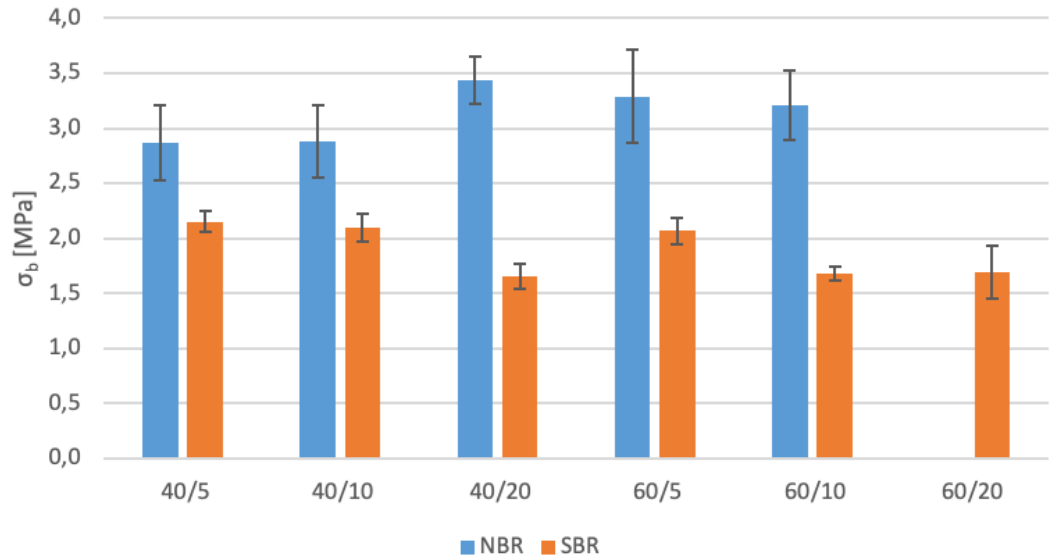
értékeléséhez fontos megjegyezni azt is, hogy az SBR mátrixú minták vizsgálata 180 °C-on, míg az NBR mátrixúaké 170 °C-on történt, így az NBR mátrixú mintákban az alacsonyabb hőmérséklet ellenére is gyorsabb volt a vulkanizációs folyamat.

Mindkét mátrix esetében külön-külön elmondható, hogy a vulkanizációs görbék közel azonos határértékhez tartanak, amely az NBR esetében nagyobb, az eltérés mértéke kb. 200 kPa. Ez alól kivételt az NBR 60/10 minta képez, amelynek vulkanizációs görbéjén a reverzió mértéke is kisebb a többi NBR mátrixú mintához képest. Továbbá, a vulkanizációs időket vizsgálva (amelyeket a 3. ábra mutat be) látható, hogy ehhez a mintához tartozik a leg-rövidebb vulkanizációs idő. Mindezekből arra következtethetünk,

3. ábra: A vulkanizációs görbék alapján meghatározott vulkanizációs idők



4. ábra: A vizsgált minták szakítószilárdság értékei



hogy az NBR 60/10 minta esetében is beindult a vulkanizációs folyamat már a keverékkészítés közben, amit megerősíteni lát-szik az 1. ábra, mivel az NBR 60/20 mintától eltérően ennek a keverése során alakult ki a legmagasabb ömledékhőmérséklet az NBR mátrixú keverékek közül.

3.3. SZAKÍTÓVIZSGÁLATOK EREDMÉNYEI

A 4. ábrán látható, hogy a szakítószilárdságra (σ_b) szintén a mátrix anyaga volt a legnagyobb befolyással. A 40 rpm fordulatszámmal előállított NBR mátrixú minták közül az NBR 40/20 minta szilárdsága a legnagyobb, közel azonos a 60 rpm fordulatszámmal előállított NBR mátrixú mintákéval. Ennek lehetséges magyarázata, hogy az NBR esetében 40 rpm mellett 20 perc szükséges olyan nyírás eléréséhez, ami 60 rpm esetében már 5 perc alatt bekövetkezik.

Az SBR mátrixú minták szakítószilárdsága a keverési idő növelésével csökkent, azonban összesen két jellemző érték körül csoportosul. Lehetséges, hogy a hosszabb keverés során degradáció

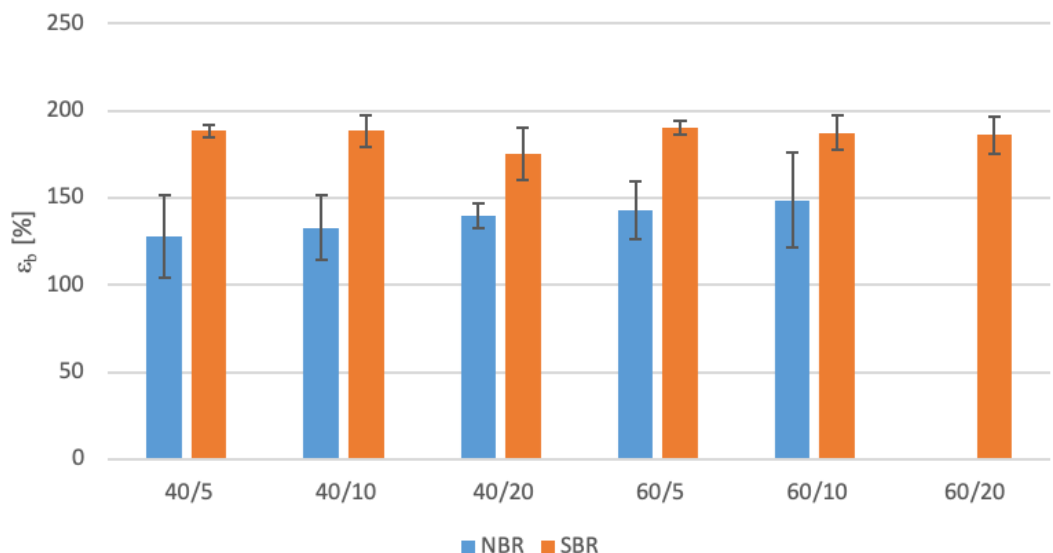
következett be, ami magyarázza azt is, hogy magasabb fordulatszámon rövidebb keverési idő mellett tapasztalható a csökkenés. Érdeemes megfigyelni, hogy a degradáció hasonló mértékű változást okozott fordulatszámától függetlenül.

A 4. ábrán látható, hogy az NBR 40/5 és NBR 40/10 mintákhoz képest az NBR 40/20 minta szakítószilárdsága megnőtt, valamint a fordulatszám növelésének hatása is hasonló volt. Ez alátámasztja azt, hogy a grafén szilárdságnövelő hatásának kifejtéséhez elengedhetetlen a megfelelő eloszlítás, ami a keverés fordulatszámának, illetve időtartamának növelésével érhető el.

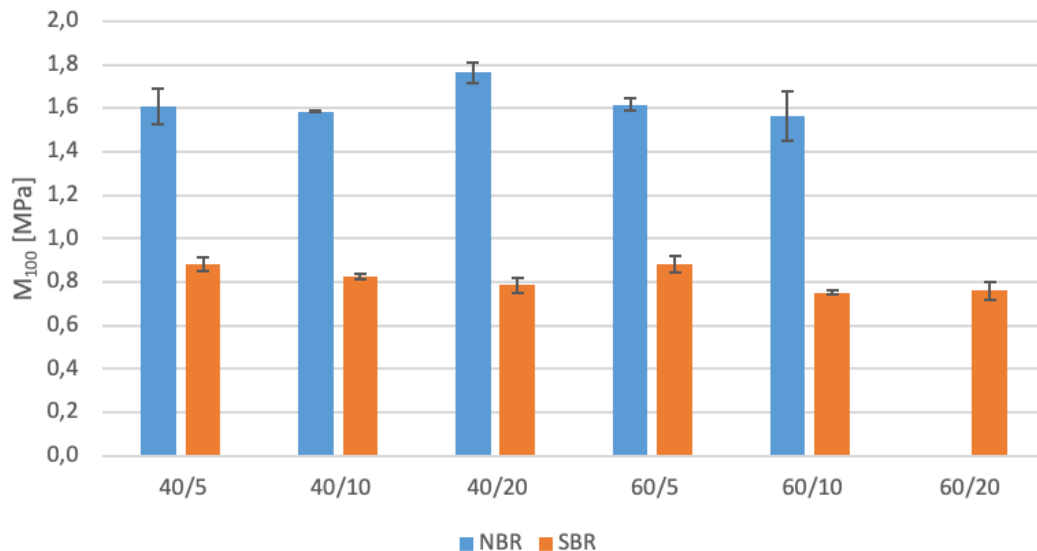
Az 5. ábra segítségével bemutatott szakadási nyúlás (ϵ_b) értékeket összehasonlítva látható, hogy ezek szórása azonos mátrixú minták esetében átfed, vagyis a szakítószilárdság javulása nem vontta magával a szakadási nyúlás csökkenését. A kétféle mátrixanyag közötti különbség ebben az esetben is egyértelműen látható, az SBR mátrixú minták szakadási nyúlása minden esetben nagyobb volt, mint az NBR mátrixúaké.

A 100%-os megnyúláshoz tartozó rugalmassági modulusz alakulását a 6. ábra mutatja be. Az értékek a gumikra jellemző nagyságrendbe esnek, azaz a grafén jelenléte nem befolyásolta

5. ábra: A vizsgált minták szakadási nyúlás értékei



6. ábra: 100%-os megnyúláshoz tartozó modulusz értékek



negatívan ezt a jellemzőt. Látható, hogy a szakítószilárdságnál megfigyeltékhez hasonló tendencia jellemzi a modulusz értékeket, így ezek magyarázata is hasonló az ott leírtakhoz. A modulusz esetében azonban az SBR mátrixú minták között kisebb az eltérés, míg az NBR 40/20 minta hangsúlyosabban kiemelkedik a többi közül. Így megállapíthatjuk, hogy a keverési paraméterek hatása az apoláris SBR esetén inkább a szakítószilárdságban, míg a poláris NBR esetében nagyrészt a moduluszsal jellemezhető merevségben mutatkozik meg.

3.4. KOPTATÓVIZSGÁLATOK EREDMÉNYEI

A kopási tömegvesztéseket (7. ábra) összehasonlítva látható, hogy NBR mátrixú minták esetében alig volt változás a különböző keverési paraméterek hatására, és a szórás is kisebb, mint az SBR mátrixú mintáknál. Az SBR mátrixú minták kopásállósága a keverési idő és a fordulatszám növelésével egyaránt javult, de még így is minden esetben nagyobb volt a kopási tömegvesztés, mint bármely NBR mátrixú minta esetében. Az SBR mátrixú mintáknál tapasztalt tendencia alátámasztja, hogy a nagyobb

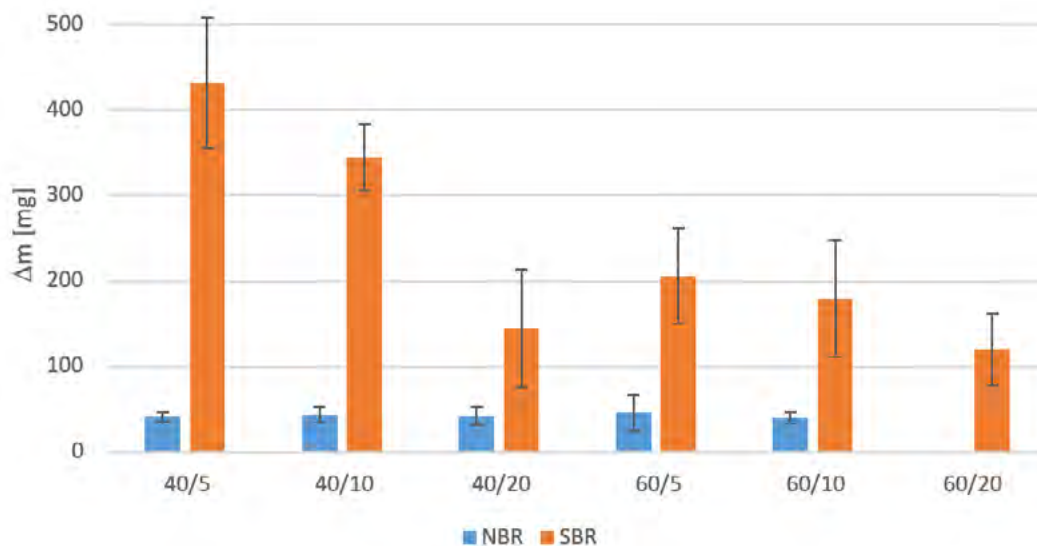
nyírás miatt a grafén aggregátumok mérete csökkent. Így, amikor a koptató felület elért egy-egy aggregátumot és azt magával ragadva eltávolította a mátrixból, a folyamat a kisebb aggregátum méret miatt kisebb tömegcsökkenéssel járt.

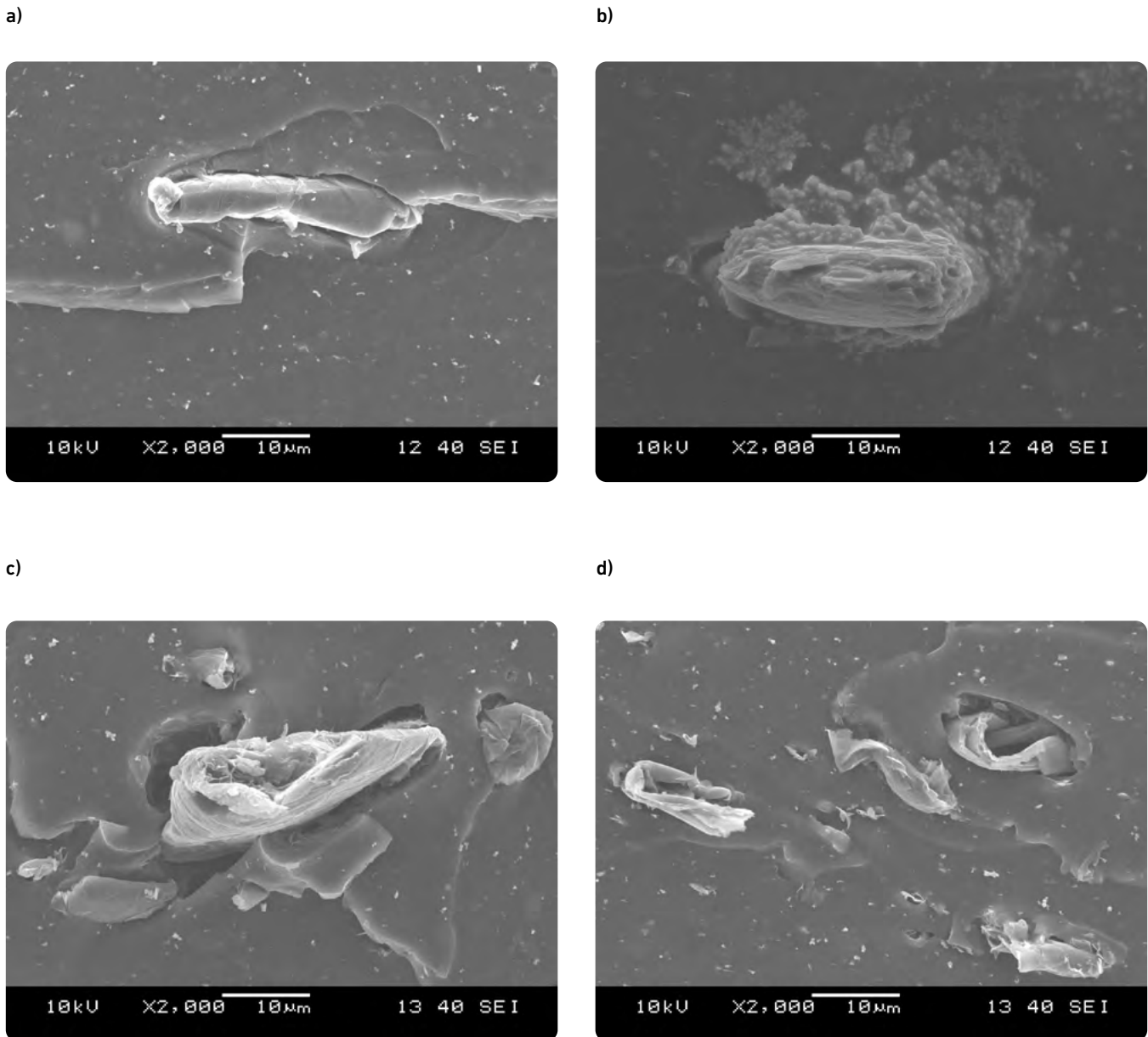
3.5. MORFOLÓGIAI VIZSGÁLATOK (SEM) EREDMÉNYEI

A 8. ábra mutatja be a mintákról készült SEM felvételeket. A 8.a és 8.b ábrákat összehasonlítva látható, hogy a nagyobb fordulatszám, hosszabb ideig történő keverés eredményeképpen a grafén és az SBR mátrix között szorosabb kapcsolat alakult ki. Észrevehető azonban az is, hogy az SBR 60/20 mintában a grafén aggregátum körül már a keverékkészítés során megindult a vulkanizáció. Ezek a részek azonban jól kapcsolódnak a mátrix később vulkanizálódott részeihez, ami magyarázhatja a koptatóvizsgálat során tapasztalt eltérést (6. ábra) az SBR 40/5 és az SBR 60/20 minta között.

A 8.c és 8.d ábrákon látható SEM felvételeket összehasonlítva megfigyelhető, hogy a fordulatszám növelése lehetővé tette a grafén aggregátumok méretének csökkenését. Ennek köszönhetően

7. ábra: A vizsgált minták kopási tömegvesztései





△ 8. ábra: SEM felvételek az a) SBR 40/5, a b) SBR 60/20, a c) NBR 40/5 és a d) NBR 60/5 mintáiról

az ugyanakkora mennyiségben alkalmazott grafén az NBR 60/5 mintában hatékonyabban ki tudta fejteni az erősítő hatását, aminek köszönhetően, ahogyan az a 4. ábrán is látható, nagyobb szakítószilárdságot sikerült elérni ebben az esetben.

4. ÖSSZEFOGLALÁS

NBR és SBR mátrixú, 5 phr grafént tartalmazó mintákat állítottunk elő belső keverőn, különböző fordulatszámok és keverési időtartamok mellett.

A minták vizsgált tulajdonságait minden esetben elsősorban a mátrixanyag befolyásolta. Némely anyagtulajdonságra a keverési paraméterek nem vagy csak kevéssé voltak hatással, így az azonos mátrixanyagú minták szórásai jelentős mértékben átfedtek. Ez mondható el a szakadási nyúlásról.

A további vizsgálatok alapján a keverési idő és a fordulatszám növelése is kettős hatású. Egyrészt növeli a grafén eloszlottságát, ezáltal javítva a minta tulajdonságait, másrészt a belső súrlódásból fakadó hőfejlődés következtében megemelkedett hőmérséklet hatására beindulhat a vulkanizáció már a keveréskészítés során, ami hibahelyek kialakulását eredményezi. Ez a két szerkezeti változás együttesen felelős a tulajdonságok alakulásáért.

A poláris NBR mátrixú minták esetében ez a két hatás kiegyenlíteni látszik egymást, így a vizsgált tulajdonságok terén kisebb eltérések mutatkoztak, mint az apoláris SBR mátrixú mintáknál.

Az SBR mátrixú minták szakítószilárdság értékei párhuzamba állíthatók azzal, hogy mely minták SEM felvételein figyelhetők meg elővulkanizált részek. A kopásállósága viszont a gyengébb szakítószilárdságú mintáknak jobb. Feltehetően utóbbi esetben az aggregátumok méretének csökkenése a domináns hatás.

A keverékkészítés során elért hőmérséklet indikátora lehet a keveréket érő nyíró hatásnak, azonban nincs egyértelmű megfeleltetés a két tényező között. A SEM vizsgálatok is alkalmasak a keverés hatékonyságának összehasonlítására az egyes esetekben, azonban nem jellemzik objektíven a minták szerkezetét. Az elkészített felvételek összhangban vannak az egyéb vizsgálati eredményekkel.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A kutatás az Innovációs és Technológiai Minisztérium ÚNKP-22-5 kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának szakmai támogatásával, valamint az MTA Bolyai János Kutatási Ösztöndíj támogatásával készült.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Soós, I.: Szintetikus kaucsukok. in 'Gumiipari Kézikönyv' (eds.: Bartha Z.), Taurus-Omikk, Budapest, Vol I., 94-163 (1988).
- [2] Ceresana Market Research. Market Study: Adhesives - World (3rd edition). Available online: <http://www.ceresana.com/en/market-studies/industry/adhesives-world>. Accessed: Sep 2019.
- [3] Soós, I.: Töltőanyagok. in 'Gumiipari kézikönyv' (eds.: Bartha Z.) Taurus-Omikk, Budapest, Vol I., 197-225 (1988).
- [4] Ashraf, M. A.; Peng, W.; Zare, Y.; Rhee, K. Y.: Effects of Size and Aggregation/Agglomeration of Nanoparticles on the Interfacial/Interphase Properties and Tensile Strength of Polymer Nanocomposites. *Nanoscale Research Letters*, 13 (2018).
- [5] Crosby, A. J.; Lee, J. Y.: Polymer Nanocomposites: The "Nano" Effect on Mechanical Properties. *Polymer Reviews*, 42, 217-229 (2007).
- [6] Zhan, Y.; Wu, J.; Xia, H.; Yan, N.; Fei, G.; Yuan, G.: Dispersion and exfoliation of graphene in rubber by an ultrasonically-assisted latex mixing and in situ reduction process. *Macromolecular Materials and Engineering*, 296, 590-602 (2011).
- [7] Schopp, S.; Thomann, R.; Ratzsch, K.-F.; Kerling, S.; Altstädt, V.; Mühlaupt, R.: Functionalized graphene and carbon materials as components of styrene butadiene rubber nanocomposites prepared by aqueous dispersion blending. *Macromolecular Material and Engineering*, 299, 319-329 (2013).
- [8] Frasca, D.; Schulze, D.; Wachtendorf, V.; Krafft, B.; Rybak, T.; Schartel, B.: Multilayer Graphene/Carbon Black/Chlorine Isobutyl Isoprene Rubber Nanocomposites. *Polymers*, 8, (2016).
- [9] Kang, H.; Tang, Y.; Yao, L.; Yang, F.; Fang, Q.; Hui, D.: Fabrication of graphene/natural rubber nanocomposites with high dynamic properties through convenient mechanical mixing. *Composites Part B: Engineering*, 112, 1-7 (2017).
- [10] Wang, J.; Zhang, K.; Bu, Q.; Lavorgna, M.; Xia, H.: Graphene-Rubber Nanocomposites: Preparation, Structure, and Properties. in 'Carbon-related Materials - in Recognition of Nobel Lectures by Prof. Akira Suzuki in ICCE' (eds.: Kaneko S., Mele P., Endo T., Tsuchiya T., Tanaka K., Yoshimura M., Hui D.) Springer, New York, Vol 1, 175-210 (2017).
- [11] Zhang, H.; Xing, W.; Li, H.; Xie, Z.; Huang, G.; Wu, J.: Fundamental researches on graphene/rubber nanocomposites. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 2, 32-41 (2019).