

PROPIEDADES BARRERA Y TRIBOLÓGICAS DE NANOCOMPUESTOS DE POLIPROPILENO

M. Fernanda Horst¹, Walter Tuckart², Liliana Del Blanco¹, Marcelo D. Failla^{1,2}, Lidia M. Quinzani¹

¹Planta Piloto de Ingeniería Química, PLAPIQUI (UNS/CONICET) - Bahía Blanca 8000, Argentina

²Departamento de Ingeniería (UNS) - Bahía Blanca 8000, Argentina

Resumen

El propósito de este trabajo es analizar las propiedades barrera y tribológicas de nanocompuestos basados en polipropileno (PP), polipropileno injertado con anhídrido maleico (PPg) y montmorillonita (MMT). Los compuestos fueron preparados mezclando los componentes utilizando una mezcladora Brabender Plastograph. Se prepararon compuestos con concentración de MMT entre 2 y 15% en peso y relación 3:1 en peso de PPg/MMT, y además matrices PP/PPg en las proporciones usadas para preparar los compuestos.

El comportamiento en desgaste de las matrices y compuestos al deslizarse sobre superficie de acero se analizó utilizando un dispositivo tipo "pin-on-disc" de acuerdo con la norma ASTM G99. La resistencia al desgaste y el coeficiente de fricción fueron determinados midiendo la pérdida de masa y la fuerza de deslizamiento respectivamente cuando los materiales fueron sujetos a fuerzas normales entre 2.5 y 12.5N. Se observó que en general se produce un aumento en el desgaste a medida que se incrementa la carga aplicada. Por otra parte, los compuestos presentan menor desgaste que sus respectivas matrices cuando son comparados a iguales cargas normales, siendo el mecanismo de desgaste del tipo abrasivo. El PP y los compuestos evidencian coeficientes de fricción similares, que además se incrementan con la carga normal. También se observó que existe una disminución monótona de la resistencia al desgaste con el coeficiente de fricción.

La permeabilidad al oxígeno de películas obtenidas fue medida a 23°C bajo presión de gas de 1 atm. Se observó que la permeabilidad de los compuestos y de las matrices disminuye gradualmente con el aumento de la concentración de MMT y de PPg respectivamente, siendo la permeabilidad de los compuestos siempre menor a las correspondientes matrices. La diferencia entre el valor de permeabilidad de matrices y compuestos aumenta con la concentración de arcilla.

Tópico 5: Materiales Poliméricos, área C

Palabras Claves: Nanocompuestos, Polipropileno, Desgaste, Permeabilidad al oxígeno

Introducción

Los nanocompuestos poliméricos (PNC) están constituidos por bajas concentraciones de partículas de sustancias inorgánicas de dimensiones nanométricas que se encuentran dispersas en una matriz polimérica. La carga inorgánica más utilizada actualmente la constituyen las arcillas, que presentan una estructura laminar estratificada. Estos compuestos han recibido mucha atención en los últimos años debido a que tienen la posibilidad de alcanzar a tener valores de algunas propiedades semejantes a las de los compuestos tradicionales con mucha mayor carga inorgánica. Entre las propiedades que interesan se destacan las mecánicas y de barrera que pueden ser muy superiores a las correspondientes a los polímeros que forma la base del compuesto.

Entre las propiedades mecánicas potencialmente mejorables con el agregado de nanopartículas se encuentran las tribológicas [1]. Existen en la literatura varios estudios que analizan el efecto que tiene el agregado de nanopartículas de arcillas sobre la resistencia al desgaste y al deslizamiento de distintos polímeros. Los resultados de algunos de los trabajos son contradictorios ya que en algunos sistemas se observa que el agregado de las cargas produce un aumento en la resistencia al desgaste mientras que otros se observa lo contrario [2, 3, 4]. La pérdida en la resistencia al desgaste ha sido asociada a un aumento en la abrasión debido al incremento del coeficiente de fricción y la modificación de la topología de la contra parte manifestada como, aumento de la rugosidad, que impide la formación de una capa protectora de polímero debido al fenómeno de transferencia, y además existe una tendencia a inducir abrasión por tercer cuerpo asociado a las partículas desprendidas. En otros casos la carga favorece la formación de una capa de material polimérico sobre la superficie de la contra parte que aumenta la resistencia al desgaste [5, 6]. Una controversia semejante existe respecto a las propiedades de barrera

ya que en algunos casos se informan sobre aumento en la permeabilidad a ciertos gases, mientras que en otros se observa que esta propiedad no es afectada o disminuye ante el agregado de nanopátículas respecto a la correspondiente al polímero [7- 11].

En el presente trabajo se estudian mezclas de PP, PPg y MMT obtenidas por la técnica de mezclado en fundido. El objetivo es estudiar la relación entre las características estructurales y las propiedades tribológicas y de barrera de estos materiales. Existen diversos métodos de obtención de PNCs basados en arcilla pero el que resulta más atractivo por su posible aplicación en la industria de procesamiento es el mezclado en fundido, el cual produciría el mezclado y la dispersión simultánea de las láminas de arcilla. Sin embargo, para lograr una buena interacción entre la arcilla hidrofílica y el polímero es necesario modificar la arcilla mediante el intercambio de sus cationes superficiales por cationes organofílicos (por ejemplo, sales de alquilamonio). Además, en el caso de polímeros de baja polaridad, como es el polipropileno (PP), para mejorar la dispersión de las láminas de silicato en el polímero es necesario agregar un agente compatibilizante como puede ser un copolímero de injerto de PP y anhídrido maleico (PPg).

2. Experimental

2.1 Materiales

En este estudio se utilizó un PP isotáctico de Petroquímica Cuyo S.A.I.C. ($M_w = 330,000$ g/mol y $M_w/M_n = 4.7$) y un PPg de Uniroyal Chemical Co. (Polybond 3200, $M_w = 120,000$ g/mol y $M_w/M_n = 2.6$, con 1% p/p de anhídrido maleico injertado). La arcilla fue una montmorillonita Nanomer I.44P de Nanocor modificada con una sal de di-alquilamonio para darle carácter organofílico. El contenido de di-aquilamonio es de 26% p/p determinado por termogravimetría.

2.2 Preparación de los materiales

Los compuestos fueron obtenidos por mezclado en fundido de los polímeros con la arcilla en una mezcladora de termoplásticos Brabender a temperatura 185°C por 15 min en atmósfera de nitrógeno para evitar que ocurra la degradación de los polímeros por oxidación. De la misma manera se prepararon mezclas de PP y PPg en las proporciones que se encuentran cuando forman parte de los compuestos. La concentración de arcilla se varió entre 2 y 15% p/p que representa un rango de concentración de material inorgánico entre 1,5 y 11% p/p, mientras que la proporción PPg:MMT fue constante de 3:1. El código utilizado para identificar a los compuestos es PC# donde # es un número que representa la concentración de arcilla en el compuesto. Así por ejemplo PC2 identifica un compuesto formado por 2% de MMT, 6% de PPg y 92% de PP. Para identificar las mezclas entre PP y PPg que forman la matriz de los compuestos se le antepone la palabra matriz al código PC#, así por ejemplo matrizPC2 identifican a la mezcla PP:PPg en proporción 92:6.

2.3 Caracterización

Los ensayos de desgaste fueron realizados utilizando un sistema tipo "Pin-on-Disc" construido en nuestros laboratorios para realizar ensayos siguiendo los lineamientos sugeridos por la norma *ASTM G99*. Los ensayos de desgaste se realizaron poniendo en contacto directo la superficie metálica de un disco, con las caras planas normales de cilindros (pin) de 6 mm diámetro, obtenidos por inyección utilizando micro inyectora *ATLAS LMN*. Los discos de acero empleados como contraparte, se confeccionaron por operaciones de torneado de acero *SAE 4140* de 40 mm de diámetro, con diferentes características superficiales para generar condiciones de desgaste esencialmente abrasivo. Al disco identificado como A se le midió una rugosidad superficial (ISO 3274:1996) con $R_a = 2.31\ \mu\text{m}$ y $R_z = 11.84\ \mu\text{m}$, mientras que el otro disco, identificado como B con parámetros de rugosidad $R_a = 2.92\ \mu\text{m}$ y $R_z = 15.43\ \mu\text{m}$. Los ensayos de desgaste se realizaron a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ sin lubricación y aplicando a los cilindros las siguientes cargas normales: 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5 N. La resistencia al desgaste fue determinada midiendo la pérdida de masa que sufre el pin del material después de friccionar sobre el disco rotando a 375 rpm por un período de tiempo de 40 min, que equivale a una distancia recorrida de 1884 m. Una celda de carga acoplada al soporte de las muestras permitió medir la evolución de la fuerza de fricción durante el transcurso del ensayo, a partir de la cual se pudo determinar el coeficiente de fricción en cada caso. La superficie de contacto de

los pines luego del ensayo fue observada por microscopía electrónica de barrido (SEM) empleando un microscopio *LEO EVO-40 XVP* operando a 15 kV, y la superficie de los disco fue observada usando un microscopio óptico.

La velocidad de transmisión de oxígeno a través de películas de los compuestos fue determinada con un equipo *Ox-Tran 2-21* de *MOCON* que responde a la norma ASTM D3985 [12, 13]. La difusión de oxígeno fue medida con un detector especialmente sensible a oxígeno y el equipo fue calibrado con películas de conocida permeabilidad certificadas por National Institute of Standards and Technology. Las películas usadas para el ensayo fueron enmascaradas con aluminio para que el área de exposición sea 5 cm². Los ensayos fueron realizados a 23°C a una humedad relativa de 50% bajo flujo de oxígeno a 1 atm. Las películas de los materiales fueron preparadas por moldeo en fundido por compresión usando una prensa termostática cuya temperatura fue fijada en 180°C. El espesor de las películas fue medido con un micrómetro. Los resultados de permeabilidad surgen de un promedio de medidas realizadas sobre al menos cuatro películas para cada material.

Las propiedades térmicas de los materiales fue determinada por calorimetría diferencial de barrido (DSC) usando un calorímetro *Perkin-Elmer Pyris 1* utilizando una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Se midieron el calor y la temperatura de fusión parámetros que se usan para describir características morfológicas de los compuestos y matrices.

3. Resultados y Discusión

En las **figuras 1 y 2** se presentan los resultados de desgaste de las muestras deslizándose sobre acero expresado como pérdida de masa en función de la carga aplicada. Los datos presentados en la **figura 1** fueron obtenidos en los ensayos realizados con el disco A. En esta figura se puede observar que el desgaste aumenta con el aumento de la carga normal hasta aproximadamente 7.5N en todos los materiales siendo la resistencia al desgaste de la matriz PC5 menor a la de PP y PC5. En este rango de cargas el compuesto PC5 muestra una resistencia al desgaste levemente superior a la correspondiente al PP. A carga normal de ensayo mayor a 7.5N, la resistencia al desgaste parece alcanzar un valor límite en el caso de PP y PC5, mientras que la matriz PC5 muestra un apreciable aumento de la resistencia al desgaste puesta en manifiesto por una disminución pronunciada de la masa perdida en el ensayo. Los resultados de los experimentos realizados con el disco B presentados en la **figura 2** se puede observar que existe en general un aumento continuo de la pérdida de masa de las matrices y compuestos, siendo la resistencia al desgaste de estos últimos superior al correspondiente a las matrices. En el caso particular de matriz PC2 se observó que la pérdida de masa disminuye levemente cuando la carga se aumentó de 7.5N a 12.5N, mostrando un comportamiento similar al observado en el caso de la matriz PC5.

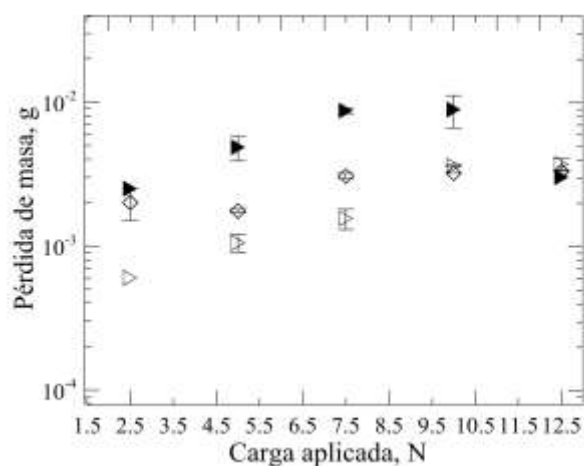


Figura 1. Pérdida de peso en función de la carga normal usando el disco A. Código: (◊) PP; (▶) matriz PC5; (▷) PC5.

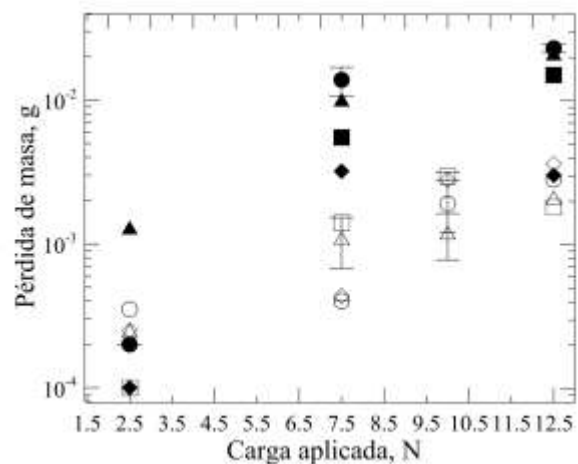


Figura 2. Pérdida de peso en función de la carga normal usando disco B. Código: (◆) matriz PC2; (■) matriz PC8; (●) matriz PC12; (▲) matriz PC15. Compuestos: (◊) PC2; (□) PC8; (○) PC12; (△) PC15.

Por otra parte, se puede observar que no existe un efecto importante de la concentración de arcilla sobre la resistencia al desgaste de los compuestos cuando se comparan los materiales a una carga normal determinada. Aquellos compuestos con mayor contenido de partículas parecieran presentar una resistencia al desgaste algo mayor que los de menor contenido de arcilla cuando se compara la pérdida de masa sufrido por los materiales usando las cargas normales más altas.

En el conjunto de **figuras 3** se presenta imágenes obtenidas por microscopía óptica y electrónica que son representativas de las características presentadas por las superficies de contacto y de la superficie del disco. En la mayoría de los casos se observó que la superficie de contacto de los materiales compuestos presentó características semejantes a lo que se presenta en la **figura 3a** que corresponde al compuestos PC5 ensayado con carga de 10N. En esta fotografía se pueden distinguir con claridad surcos dejados por la eliminación del material producido por la fricción con el disco. En la **figura 3b** se presentan imágenes obtenidas de la superficie de la contraparte donde se puede distinguir las partículas arrancadas de los materiales distribuidas y acumuladas al costado del camino dejado por el cilindro sobre el disco de acero. Las características de las superficies de contacto de los cilindros y de las partículas depositadas sobre el disco indican que el mecanismo de desgaste que tiene lugar es predominantemente abrasivo. En el caso de los materiales que forman las matrices la superficie de contacto presenta características similares a la que se presenta en la **figura 3c** que corresponde a la matrizPC5. Esta superficie se caracteriza por ser más lisa con surcos menos notables a los que se observan en la **figura 3a**. Por otra parte sobre la superficie del disco se pudieron observar, además de partículas, regiones donde se forma una delgada película de material transferido durante el ensayo, ver **figura 3d**. Esto fue notablemente evidente en las matrizPC2 y matriz PC5 ensayadas con las cargas más alta.

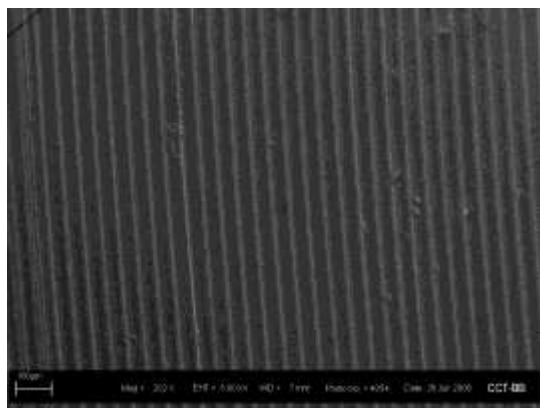


Figura 3a. Fotografía SEM de la superficie de contacto de PC5 ensayado con disco A y carga de 10N

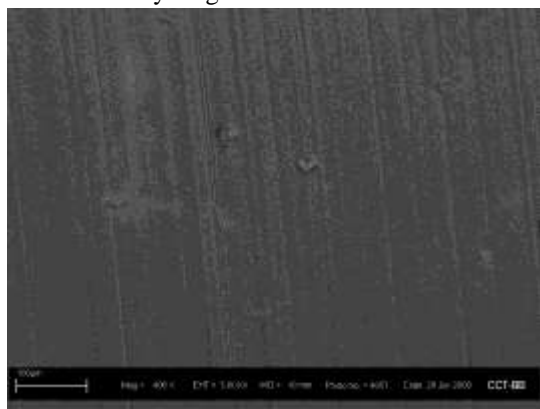


Figura 3c. Fotografía SEM de la superficie de contacto de la matrizPC5 ensayada con disco A y carga de 10N

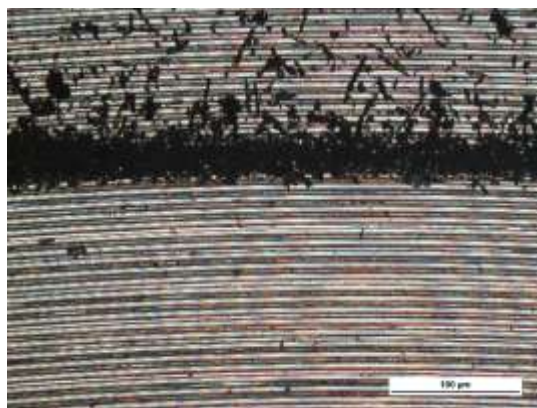


Figura 3b. Microscopía óptica de la superficie del disco A luego del ensayo de PC5 y carga de 10N

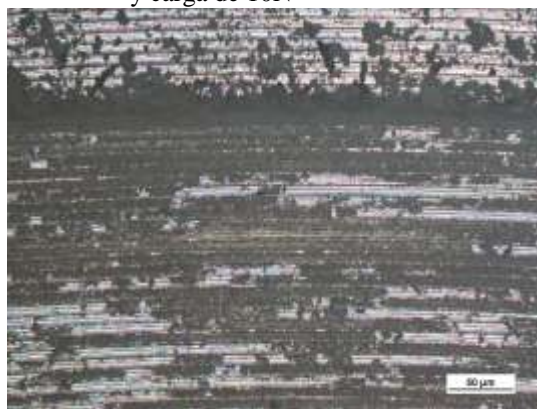


Figura 3d. Microscopía óptica de la superficie del disco A luego del ensayo de la matrizPC5 y carga de 10N

Las características descritas indican que en el caso de PP y matrices con bajo contenido de PPg el mecanismo de desgaste es medianamente abrasivo con cierto carácter adhesivo a las mayores cargas ensayadas. Esto puede explicar el aumento en la resistencia al desgaste que se observa en las matrices mencionadas cuando se usaron cargas normales mayores a 7.5N, y el poco cambio en la resistencia al desgaste observado en el PP.

Los resultados de desgaste presentados parecen indicar que si bien los compuestos presentan resistencias al desgaste mayores que las correspondientes matrices, estos tienen resistencia semejantes a la del polipropileno original. Estos resultados concuerdan con los encontrados por otros autores en otros sistemas donde se da cuenta que el agregado de nanopartículas para formar un compuesto polimérico no producen una mejora notable en la resistencia al desgaste del polímero [14].

En la **figura 4** se representa el coeficiente de fricción en función de la concentración de MMT. El valor del coeficiente de fricción para el PP es semejante al que ha sido reportado para este tipo de polímero. En la **figura 4** se puede observar que el agregado de la arcilla no afecta notablemente al valor del coeficiente de fricción para una dada carga normal aplicada. Esto coincide con la observación de otros autores en estudios de sistemas basados en PTFE [14]. Otra observación que se puede realizar en la **figura 4** es que el coeficiente de fricción parece depender de la carga normal, aumentando de valor con la carga. Por ejemplo el coeficiente de fricción cuando se usó una carga de 2.5N es 40% menor a los valores alcanzados cuando se utilizaron carga de 7.5 y 12.5N. La dependencia del coeficiente de fricción con la carga puede ser mejor observada en la **figura 5**.

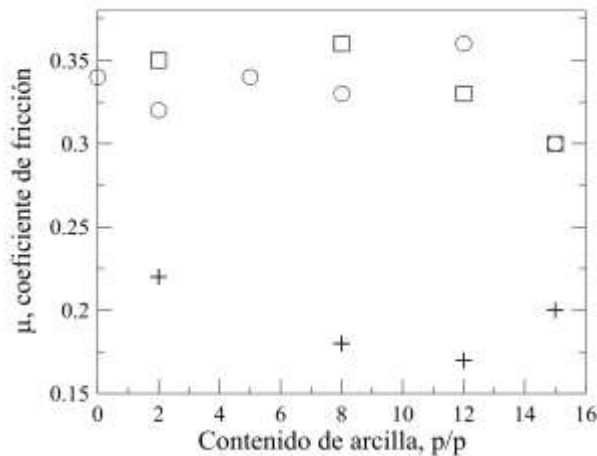


Figura 4. Coeficiente fricción en función de la concentración de arcilla medido a distintas cargas normales, (+) 2.5N; (□) 7.5N; (○) 12.5N.

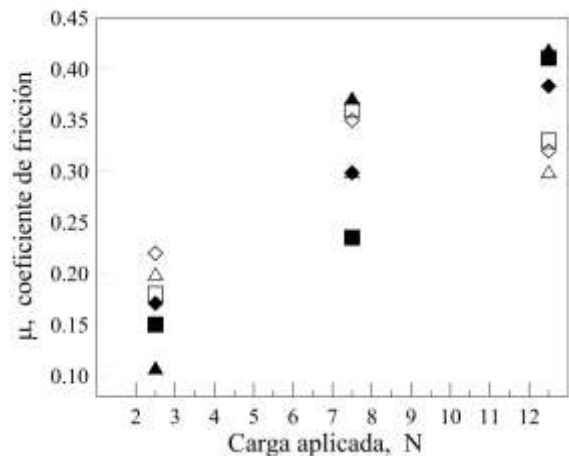


Figura 5. Coeficiente fricción en función de la carga normal. Código: (◆) matrizPC2; (■) matrizPC8; (▲) matrizPC15. Compuestos: (◇) PC2; (□) PC8; (△) PC15.

En esa figura se puede observar que los valores del coeficiente de fricción para las matrices aumentan gradualmente a medida que se incrementa la carga aplicada. Los compuestos presentan la misma tendencia que las matrices hasta valores de 7.5N de carga, a cargas mayores se observa que el coeficiente de fricción para los compuestos no parece cambiar de valor respecto al encontrado a cargas de 7.5N. Estudios realizados por Li et al y Feng et al muestran que en compuestos de PTFE se observó una disminución del coeficiente de fricción con el incremento de la carga. [14, 15]. Estos resultados estarían indicando que los compuestos así como las matrices de los mismos no obedecen estrictamente la ley de Amontonos que establece que, para materiales con o sin lubricación, el coeficiente de fricción es independiente de la carga aplicada [16]. El aumento en el valor del coeficiente de fricción con la carga ha sido asociado a un aumento de la temperatura en la zona de superficial de contacto que podría explicar los resultados presentados en la **figura 5**.

En la **figura 6** se representa la pérdida de masa en función del coeficiente de fricción. Las matrices presentan disminución de la resistencia al desgaste con aumento del coeficiente de fricción para las cargas aplicadas. Este incremento de pérdida de masa con el coeficiente de fricción puede atribuirse a la transferencia de material a la

contracara del disco, el cual se pudo observar durante los ensayos a medida que se incrementaba la carga aplicada. Los nanocompuestos presentan aumento de la resistencia al desgaste evidenciándose en pérdidas de masa menores a valores de coeficientes de fricción bajos. Estos resultados están de acuerdo con los encontrados por autores en diferentes sistemas [17].

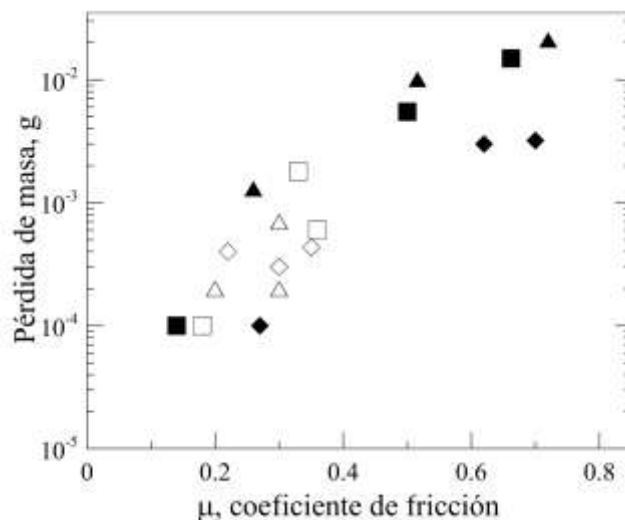


Figura 6. Pérdida de masa en función del coeficiente de fricción. Código: (◆) matriz PC2; (■) matriz PC8; (▲) matriz PC15. Compuestos: (◇) PC2; (□) PC8; (△) PC15

En la **figura 7** se muestran los resultados de las mediciones de permeabilidad al oxígeno de películas de los compuestos en función de la concentración de arcilla. Con el propósito de comparación, en esta figura también se incluyen los valores de permeabilidad de las matrices que se representan con símbolos llenos. Como se puede observar, la permeabilidad de las matrices disminuye a medida que la concentración de PPg aumenta alcanzando valores semejantes al PP para la matriz PC15. Resultados semejantes han sido informados por Lohfink et. al. quienes encontraron que en matrices formadas por concentraciones de PPg hasta 10% presentan valores de permeabilidad mayor a la correspondiente al PP usado como base para la preparación de compuestos [18]. Los valores de permeabilidad para los nanocompuestos disminuyen gradualmente con el incremento de contenido de arcilla y toma valores menores a los correspondientes a las matrices. Las diferencias entre la permeabilidad de los compuestos y sus respectivas matrices aumentan a medida que la concentración de arcilla aumenta. Así, por ejemplo existe una diferencia de 20% entre matriz PC2 y compuesto PC2, mientras que la diferencia aumenta a aproximadamente 50% para el caso de matriz PC15 y compuestos PC15. Esta disminución en la permeabilidad de los nanocompuestos coincide aproximadamente, con los valores reportados por Pannirselvam et al para nanocompuestos de PP y MMT [10]. La permeabilidad de los compuestos está controlada por las características estructurales de la matriz y por la concentración y el grado de dispersión y delaminación de las partículas de arcilla. En estos compuestos existe una buena dispersión de las partículas de arcilla en donde la estructura se caracteriza por estar formada por partículas exfoliadas con aumento de la separación interlaminar a concentraciones de arcillas de hasta 8%, mientras que a concentraciones de arcillas más alta se observa que existe una tendencia a acumulación de partículas con una disminución de exfoliación [19, 20]. Por otra parte, las mediciones calorimétricas presentadas en la **tabla 1** indican que las matrices presentan prácticamente la misma temperatura y calor de fusión indicando microestructuras bastante semejantes que no es afectada sustancialmente por la presencia de arcilla. Por lo tanto la disminución en la permeabilidad que presentan los compuestos se puede asociar al efecto del aumento en la concentración de partícula.

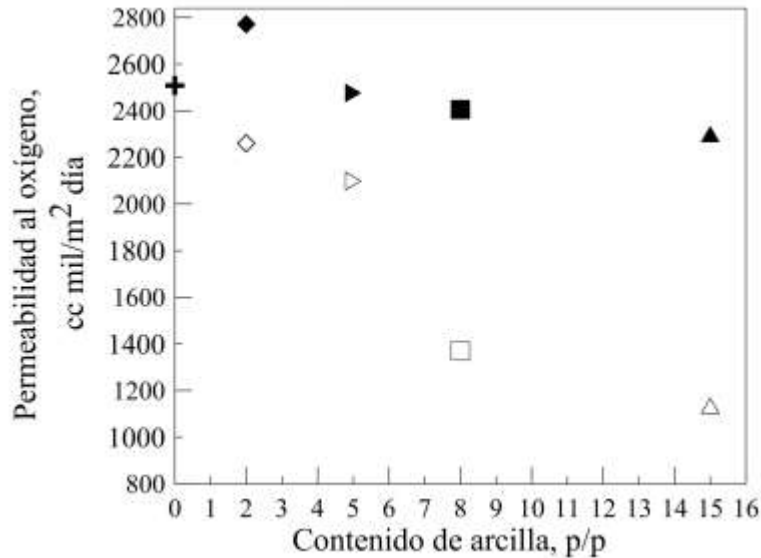


Figure 7. Permeabilidad al oxígeno en función de la concentración de arcilla; (⊕) PP; (◆)matriz PC2; (▶) matriz PC5; (■) matriz PC8; (▲) matriz PC15; (◇) PC2; (▷) PC5; (□)PC8; (△) PC15

Tabla 1. Temperatura (T_m) y calor de fusión (ΔH_m) medidos en las películas de los materiales

Material	T_m (°C)	ΔH (J/g)
PP	166	89
PC2	165	89
MatrizPC2	165	84
PC5	165	89
MatrizPC5	165	90
PC8	164	91
MatrizPC8	165	81
PC12	164	90
MatrizPC12	164	85
PC15	164	88
MatrizPC15	164	85

4. Conclusiones

Los resultados de este estudio indican que los compuestos presentan mayor resistencia al desgaste que sus respectivas matrices cuando son comparados a iguales cargas normales, siendo el mecanismo de desgaste predominantemente del tipo abrasivo. En las matrices ensayadas con las mayores cargas normales se evidencia que también participa el mecanismo adhesivo. La resistencia al desgaste de los compuestos es semejante al del polipropileno base utilizado para preparar los compuestos. El PP y los compuestos presentaron coeficientes de fricción similares que aumentan con la carga normal que podría ser asociado a que se puede producir un aumento de la temperatura de la superficie de contacto con el disco. Por otra parte, se observó que la resistencia al desgaste disminuye en forma proporcional al aumento del coeficiente de fricción.

La permeabilidad al oxígeno de películas obtenidas fue medida a 23°C bajo presión de gas de 1 atm. Se observó que la permeabilidad de los compuestos y de las matrices disminuye gradualmente con el aumento de la concentración de MMT y de PPg, respectivamente. La permeabilidad de los compuestos fue menor al de las correspondientes matrices observándose que las diferencias aumentan con la concentración de arcilla en el compuesto.

Agradecimientos

Los autores agradecen el soporte financiero de ANPCyT, CONICET y la Universidad Nacional del Sur.

Referencias Bibliográficas

- [1] J. Song, G.W. Ehresntein, in: K. Friedrich (Ed.), *Advances in Composite Tribology*, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1993, p. 19
- [2] Francisco J. Carrión, Alejandro Arribasb, María Dolores Bermúdez, Antonio Guillamon. *European Polymer Journal* 2008; 44: 968-977.
- [3] Praveen Bhimaraj, David Burriss, W. Gregory Sawyer, C. Gregory Toney, Richard W. Siegel, Linda S. Schadler. *Wear* 2008; 264: 632-637.
- [4] Brian B. Johnson, Michael H. Santare, John E. Novotny, Suresh G. Advani. *Mechanics of Materials* 2009; 41: 1108-1115
- [5] Q. Zhao, S. Bahadur, *Wear* 1999; 225-229: 660-668
- [6] S. Bahadur, *Wear* 2000; 245: 92-99
- [7]Giuliana Gorrasi, Loredana Tammara, Mariarosaria Tortora, Vittoria Vittoria, Dirk Kaempfer, Peter Reichert, Rolf Mühlaupt. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2003; 41: 1798-1805
- [8] Suprakas Sinha Ray, Masami Okamoto. *Progress in Polymer Science*, 2003; 28: 1539-1641
- [9] Avella M., Simona C., Gaetano D. V., Errico M. E. *Advances in Polymer Technology*, 2005; 24: 132-144
- [10] M. Pannirselvam, A. Genovese, M. C. Jollands, S. N. Bhattacharya, R. A. Shanks *Express Polymer Letters*, 2008; 2-6: 429-439
- [11] Avella M., Cosco S., Di Lorenzo M., Di Pace E., Gentile G., Errico M. *Macromolecular Symposia*, 2006; 234: 156-162
- [12] Massey L.: *Permeability properties of plastics and elastomers*. William Andrew Publishing/Plastics Design Library, New York (2003).
- [13] Karian H. G.: *Handbook of polypropylene and polypropylene composites*. Marcel Dekker, New York (2003).
- [14] Fei Li , Ke-ao Hu, Jian-lin Li, Bin-yuan Zhao *Wear*, 2002; 249: 877-882
- [15] Y.J. Shi, X. Feng, H.Y. Wang, C. Liu, X.H. Lu *Tribology International*, 2007; 40: 1195-1203
- [16] I. M. Hutchings, *Tribology Friction and Wear of Engineering Materials*, Department of Materials Science and Metallurgy University of Cambridge (1992)
- [17] Min Zhi Rong, Ming Qiu Zhang, Guang Shi, Qiu Long Ji, Bernd Wetzel, Klaus Friedrich, *Tribology International*, 2003; 36: 697-707
- [18] Lohfink G. W., Kamal M. R. *Polymer Engineering and Science*, 1993, 33: 1404-1420
- [19] C.O. Rohlmann, M.D. Failla, L.M. Quinzani *Polymer*, 2006; 47: 7795-7804
- [20] Cora O. Rohlmann, María Fernanda Horst, Lidia M. Quinzani , Marcelo D. Failla *European Polymer Journal*, 2008; 44: 2749-2760