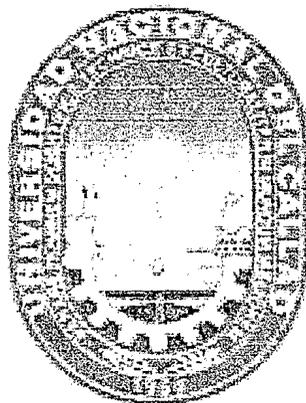


t  
660  
cha

**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO**

**FACULTAD DE INGENIERIA QUÍMICA**



TESIS PARA OBTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE INGENIERO QUÍMICO

**ESTUDIO DE LA OBTENCIÓN DE UN NANOCOMPUESTO DE  
CAUCHO NATURAL REFORZADO CON ARCILLA**

Presentado por. HUGO DAVID CHIRINOS COLLANTES

Asesor: Ing. VICTOR HUGO AVALOS JACOBO

CALLAO 2008

La presente tesis fue sustentada ante el JURADO DE SUSTENTACIÓN DE TESIS conformado por los siguientes Docentes Ordinarios:

Ing. LUIS AMERICO CARRASCO VENEGAS : Presidente.

Ing. VIORICA STANCIUC STANCIUC : Secretario.

Ing. OSCAR MANUEL CHAMPA HENRIQUEZ : Vocal.

Ing. VICTOR HUGO AVALOS JACOBO : Asesor.

Tal como esta acentado en el libro de Actas de Sustentación de Tesis N°02, Folio N° 029, Acta N° 212 de fecha DOS DE DICIEMBRE DE 2008, para optar el Título Profesional de Ingeniero Químico, de acuerdo a lo normado por el Reglamento de Grados y Títulos aprobado por Resolución N° 047-92-CU de fecha 18 de junio de 1992 y el Manual de Procedimientos Académicos aprobado por Resolución N° 1248-2005-CU de fecha 05 de diciembre de 2005, y sus Modificatorias aprobadas por Resoluciones N° s324-2006-R y 988-2007-R, de fechas 06 de Abril de 2006 y 17 de septiembre de 2007, respectivamente.

## AGRADECIMIENTOS

Al Ingeniero Víctor Hugo Avalos Jacobo, mi especial agradecimiento, por la dedicación y orientación.

Al Instituto de Investigación Energéticas y Nucleares de la Universidad de San Pablo del Brasil, por la oportunidad de desarrollo de esta tesis.

A la Empresa OrbyS S.A. por la oportunidad de desarrollo de esta tesis.

A la Empresa Ribor, por la donación del látex.

A la Empresa *Southern Clay Products*, por la donación de la arcilla.

Al Centro de informática de la Universidad de San Pablo, por la ayuda en las ilustraciones y *software*.

Este trabajo lo dedico a mis hijos

Víctor Hugo y Doris Julia

# ÍNDICE

<b>RESUMEN</b> .....	<b>1</b>
<b>I PLANTEAMIENTO DEL ESTUDIO</b> .....	<b>3</b>
1.1 INTRODUCCIÓN.....	3
1.2 OBJETIVOS.....	11
1.3 IMPORTANCIA Y JUSTIFICACIÓN.....	12
1.4 ANTECEDENTES VINCULADAS A LA TESIS.....	13
1.5 HIPÓTESIS.....	13
<b>II MARCO TEÓRICO</b> .....	<b>14</b>
2.1 LÁTEX DE CAUCHO NATURAL.....	14
2.1.1 <i>Antioxidantes naturales</i> .....	17
2.1.2 <i>Viscosidad</i> .....	18
2.1.3 <i>Concentración</i> .....	22
2.1.4 <i>Estabilidad coloidal</i> .....	25
2.1.4.1 <i>Coacervación</i> .....	26
2.1.4.2 <i>Coagulación por adición de ácidos</i> .....	28
2.1.4.3 <i>Coagulación por adición de sales</i> .....	29
2.1.4.4 <i>Coagulación por adición de termosensibilizadores</i> .....	30
2.1.4.5 <i>Coagulación por adición de alcoholes</i> .....	31
2.1.4.6 <i>Coagulación por agitación mecánica</i> .....	32
2.1.4.7 <i>Coagulación por congelamiento</i> .....	32
2.2 ARCILLAS MONTMORILLONITA.....	33
2.2.1 <i>Características</i> .....	33

2.2.2 <i>Propiedades y uso</i> .....	36
2.3 MÉTODOS DE OBTENCIÓN DEL NANOCOMPUESTO .....	40
2.3.1 <i>Intercalación por fusión</i> , .....	42
2.3.2 <i>Polimerización "in situ"</i> , .....	42
2.3.3 <i>Intercalación por solución</i> , .....	43
2.4 PROCESOS CONVENCIONALES DE CONVERSIÓN .....	44
2.4.1 <i>Deshidratación</i> .....	45
2.4.2 <i>Acción iónica</i> .....	47
2.4.3 <i>Acción por ácidos</i> .....	50
2.4.4 <i>Termosensibilización</i> .....	53
<b>III MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	<b>57</b>
3.1 LATEX DE CAUCHO NATURAL .....	57
3.2 ARCILLA MONTMORILLONITA .....	58
3.3 METODOLOGIA PARA LA OBTENCIÓN DEL NANOCOMPUESTO .....	58
3.3.1 <i>Concentración de sólidos totales</i> .....	62
3.3.2 <i>Concentración de caucho seco</i> .....	62
3.3.3 <i>Comportamiento reológico</i> .....	63
3.3.3.1 <i>Efecto de la dilución</i> .....	64
3.3.3.2 <i>Efecto de la concentración de la arcilla</i> .....	64
3.3.3.3 <i>Efecto de la concentración del KOH</i> .....	64
3.3.3.4 <i>Efecto de la concentración de caucho seco y de la temperatura</i> .....	65
3.3.4 <i>Preparación de las membranas</i> .....	65
3.3.5 <i>Ensayos de tracción</i> .....	66
3.3.6 <i>Ensayos de caracterización de la membrana del nanocompuesto</i> .....	68

<b>IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>73</b>
4.1 CARACTERIZACIÓN DEL LATEX.....	73
4.2 CARACTERIZACIÓN DE LA ARCILLA .....	74
4.3 ESTRUCTURA DE LOS NANOCOMPUESTOS.....	79
4.4 ESTRUCTURA NANOMÉTRICA.....	81
4.5 COMPORTAMIENTO REOLÓGICO .....	86
4.5.1 Efecto de la dilución.....	86
4.5.2 Efecto de la concentración de arcilla .....	88
4.5.3 Efecto de la concentración del KOH .....	91
4.5.4 Efecto de la concentración de caucho seco y de la temperatura .....	95
4.6 PROPIEDADES DEL NANOCOMPUESTO .....	100
4.6.1 Sorción.....	100
4.6.2 Propiedades mecánicas.....	103
4.6.3 Propiedades térmicas .....	107
4.6.4 Procesamiento de los nanocompuestos .....	109
<b>V CONCLUSIONES</b> .....	<b>112</b>
<b>VI RECOMENDACIONES</b> .....	<b>114</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>115</b>
<b>LISTA DE TABLAS</b> .....	<b>127</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>128</b>
<b>LISTA DE ABREVIACIONES</b> .....	<b>131</b>
<b>APÉNDICES</b> .....	<b>134</b>

## RESUMEN

Nanocompuestos de polímeros con silicatos laminares (arcillas) son materiales que han generado un alto grado de interés científico y tecnológico por poseer mejores propiedades mecánicas y de barrera de gases en comparación con los compuestos poliméricos convencionales. Dependiendo del método empleado para la preparación de los nanocompuestos, puede ser necesario el uso de arcillas modificadas, solventes orgánicos o procesos a alta temperatura y alto cisallamiento. Lo que genera dificultades experimentales y alto costo de producción. En el presente trabajo se ha desarrollado la preparación de un nanocompuestos a partir de látex de caucho natural reforzado con montmorillonita sódica. Se observó la influencia de la concentración de arcilla en la estructura del caucho natural y en las propiedades del nanocompuesto obtenido, mediante los ensayos de difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Constatándose la formación de un nanocompuesto con estructura exfoliada y/o intercalada, con laminas orientadas preferentemente en el plano del secado del material. En los ensayos de tracción se observó que a medida que se incorpora la arcilla al caucho, el material pierde elasticidad, tornándose rígido y tenaz como un plástico común. Los nanocompuestos poseen mayor resistencia a la sorción de xileno que el caucho, intumesciendo anisótricamente en consecuencia de la orientación laminar. Los ensayos termogravimétricos (TGA) mostraron que los nanocompuestos poseen propiedades térmicas semejantes a las del caucho natural. Las medidas reológicas mostraron que los nanocompuestos se pueden procesar como termoplásticos. Por lo tanto, el proceso de fabricación de un

nanocompuesto de caucho natural reforzado con arcilla desarrollado en el presente trabajo es simple ya que usan dispersiones acuosas, no necesitan temperaturas y presiones elevadas y por lo tanto no supone gasto energético elevado.

# CAPÍTULO 1

## PLANTEAMIENTO DEL ESTUDIO

### 1.1 INTRODUCCIÓN

La nanotecnología dentro de todo su campo, ya ha conseguido excelentes resultados a nivel comercial con los nanomateriales, específicamente con los nanocompuestos de arcilla y polímeros, donde el volumen de negocios estimado en este ámbito generará entre doscientos y trescientos mil millones de euros anuales [Rolf Mülhaupt, 2004]. Actualmente en el mercado mundial podemos ver, que cada vez es mas frecuente la utilización del prefijo "nano", en diferentes servicios y productos como instrumento de marketing para atraer nuevos mercados e inversiones [Revista PlastUnivers, 2004]. Antes de involucrarnos directamente a las nanocompuestos es importante aclarar que el avance de la nanotecnología aplicada a los materiales no consiste en fabricar partículas a nivel manométrico. No es ese el arte, puesto que el conocimiento del procedimiento de fabricación se remonta a varias generaciones. El avance auténtico, real, es que ahora se dispone de los conocimientos y recursos técnicos necesarios para diseñar y mezclar de forma controlada estos nanomateriales de manera que nos permita crear nuevos materiales con propiedades imposibles de conseguir con la tecnología tradicional [Revista PlastUnivers, 2004]. Para poder definir las nanocompuestos es importante conocer el significado de nanociencia y nanotecnología para visualizar el campo de su estudio y evitar la percepción no solo dimensional del prefijo nano. La Sociedad Real de Inglaterra y la Sociedad Real de Ingeniería de Inglaterra definen a la

Nanociencia como el estudio de fenómenos y manipulación de materiales a escala atómica, molecular y macromolecular, donde las propiedades se diferencian significativamente de la larga escala.

La Nanotecnología es definida como el diseño, caracterización, producción, y aplicación de estructuras, dispositivos y sistemas controlando la forma y el tamaño en la escala nano [Pitkethly, 2004]. Un nanómetro es la mil millonésima parte de un metro ( $10^{-9}$  metros). Por lo tanto, los Nanocompuestos son materiales modificados mediante la manipulación controlada a nivel nanométrico, con un diseño específico de su estructura para cada aplicación. En la Figura 1 se muestra, como los nanocompuestos son materiales híbridos (orgánico/polímero e inorgánico/arcilla) donde los cationes inorgánicos entre las capas de la arcillas como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{K}^+$ , etc., son reemplazados por cationes orgánicos, lo que conlleva a un incremento entre las capas tetraédricas de silicio promovido por la penetración de modificadores orgánicos entre las capas [LeBaron, Pinnavaia y Wang, 1999].

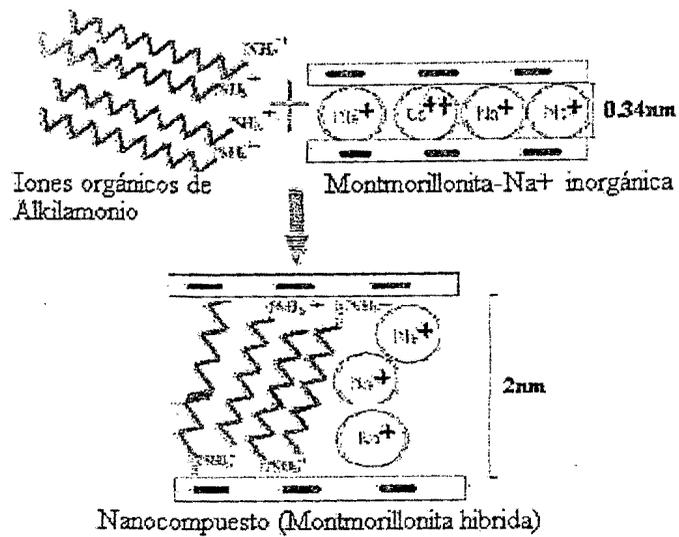


Figura 1 : Proceso de intercambio de cationes inorgánicos por cationes orgánicos [Chen, 2002].

Las partículas de la arcilla originalmente están unidas a una distancia alrededor de 0.34nm, el cual por medio de un tratamiento de superficie (intercambio catiónico) se reduce la atracción de partícula-partícula, dando como resultado la expansión de la distancia (galería) entre capas alrededor de 2nm, tal como se indicó en la Figura 1. La característica híbrida de los nanocompuestos los hace compatibles con muchos más materiales orgánicos y los hace repulsivos al agua, lo que permitirá absorber del 40 al 70 % de su peso en aceites, y bajar la absorción de agua de 700% hasta un 7% de su peso.

La utilización de los nanocompuestos en el campo industrial data de los 1950 donde Carter LW. desarrolló nanocompuestos de arcillas con varias bases de aniones orgánicos para reforzar elastómeros basados en látex. En 1963 Nahim y Backlund de *Union Oil Co.* También incorporaron arcillas pero en matrices de poliolefinas termoplásticas sin focalizar propiedades potenciales de los compuestos.

En 1976 Fujiwara y Sakamoto de *Unichika Co.* descubrieron el primer nanocompuesto poliamida/arcilla, y una década más tarde el equipo de investigación de la Toyota descubren el mejoramiento de métodos para producir el nanocompuesto nylon 6/arcilla utilizando una similar polimerización del proceso de *Unichika*. Posteriormente se reportaron varios tipos de nanocompuestos poliméricos con arcillas basados en resinas epóxi de poliestireno, polímero acrílico, caucho y poliamidas. Otro gran grupo de investigadores también descubrieron nanocompuesto de arcillas basados en una variedad de polímeros incluyendo poliestireno [Vaia R.A., 1994]; resina epóxi [Daniel I.M., 2003], [Chenggang, 2003], [Isil Isik, 2003], [Ratna D, 2002], [Hyun, J, 2002] y [Vineeta N., 2004], poli metil metacrilato; policaprolacton; poliolefinas poliuretano [Chen S.C., 2002]; poliamidas; entre otros [D.R. Paul, 2000]. La Difracción por Rayos X (XRD), el Análisis Térmico Gravimétrico/Diferencial (TGA/TDA) y la Espectrometría (FTIR), son los análisis mas comunes necesarios para caracterizar los nanocompuestos según los investigadores mencionados arriba, que son utilizados para poder observar el aumento de la distancia entre las capas, debido al material orgánico introducido, para poder obtener el porcentaje en peso presente en los nanocompuestos, y para poder observar el tipo de materia orgánica de los nanocompuestos. Así como el arreglo y ordenamiento de las cadenas de alquilamonio entre las capas de arcilla.

Los primeros éxitos comerciales de la nanotecnología fueron realizados con los polímeros considerándola una de las tecnologías clave más importantes en la actualidad. Los nanocompuestos últimamente se han aplicado para prevención de contaminantes y como descontaminación medioambiental mediante la absorción

de contaminantes de suelos [Lee SY, 2003], para remoción de aceites en aguas residuales [George R.A., 2002], y para remoción de metales pesados mejorando los procesos hasta ahora utilizados [M. Cruz-Guzmán, 2006]. Actualmente la Escuela Politécnica Superior de Alcoy (EPSA) de España, está desarrollando nanocompuestos aplicados a la industria aeroespacial [[http://www.upv.es/informa/info/DIMM/index\\_2f200c.html](http://www.upv.es/informa/info/DIMM/index_2f200c.html)].

El factor importante que hay que reconocer de estos nanomateriales es el precio; el kilo de nanopartículas especiales para polímeros cuesta alrededor de 120 dólares y el precio de los aditivos para recubrimientos antirayaduras, antiestáticos y transparentes se eleva a aproximadamente 1,200 dólares por kilo. Los nanocompuestos además de reducir los costos da a los polímeros propiedades especiales tales como el incremento del módulo de Young; incremento del esfuerzo de tensión; incremento de las propiedades de barrera a humedad, solventes, vapores químicos, gases y sabores como se presenta en la Figura 2; reduce transmisión de rayos UV; incrementa la estabilidad dimensional; aporta buenas propiedades de reciclaje; el plástico se tiñe mas fácilmente; la apariencia de partes pintadas se mejora; reduce adherencia estática en filmes. La ventaja en la purificación de aguas es la capacidad de poder absorber moléculas de aceites por valores menores de 10 ppm, reduciendo los costos de los tratamientos por carbón activado, y otros tratamientos físicos y químicos utilizados actualmente.

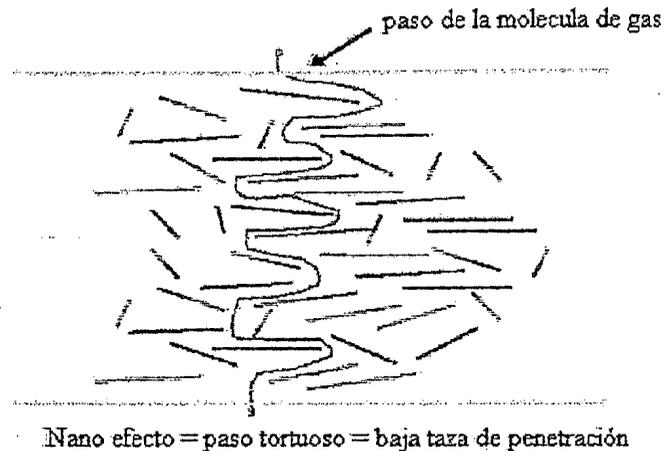


Figura 2 : Camino tortuoso para el oxígeno al atravesar el film de un nanocompuesto [Sam J.D., 2005].

Pero todavía en menor cantidad hay otros tipos de nanocompuestos que pueden ser encontrados en la literatura, como por ejemplo en la adición de nanotubos, nanofibras o nanopartículas como  $\text{SiO}_2$  nanométrico [Amalvy, 2005].

El gran interés por las arcillas se debe a su estructura laminar con dimensión nanométrica [Giannelis, 1996; Alexandre, 2000; LeBaron, 1999; Ray, 2003]. Debido a la altísima razón entre el área superficial y el grosor de la lámina se consigue una gran área interfacial permitiendo altos grados de enlaces con el polímero, resultando de un alto índice de refuerzo para poca carga incorporada. La mayor parte de los estudios utilizan arcillas sintéticas del tipo Montmorillonita-sódica, pero, las montmorillonitas naturales, comúnmente identificadas como bentonitas, son más importantes [Galembeck, 2003; Valadares, 2006]. La capacidad de intercambio de cationes de estas arcillas permite la rápida formación de un coloide o gel tixotrópico con la adición de agua, hinchando la partícula de arcilla en hasta 20 veces su volumen original.

Es común encontrar, en la gran mayoría de los estudios, la necesidad de obtener arcillas modificadas que presenten superficies organofílicas, siendo que la mayoría son del tipo hidrofóbicas, con la finalidad de compatibilizar la carga y el polímero a ser reforzado [Elpass, 1999; Kamigaito, 1984]. Se publicaron varios trabajos describiendo métodos de modificación de la superficie de las arcillas, utilizándose de la capacidad de intercambio de cationes asociado a solventes orgánicos. En general, dependiendo de la compatibilidad entre la matriz polimérica y la arcilla, se puede obtener dos tipos de materiales donde la partícula de arcilla puede estar formando nanocompuestos con estructuras intercaladas y/o estructuras exfoliadas. Hay varios métodos de obtención de nanocompuestos poliméricos: por intercalación del polímero fundido y acción mecánica en extrusora [Giannelis, 1996]; por polimerización "*in situ*" [Dolozier, 2002] utilizados en sistemas polimerizados por presión (autoclave) y obteniendo estructuras intercaladas; e intercalación por solución [Jeon, 2003] por la solubilización del polímero en solvente compatible a la superficie modificada de la arcilla o no. Los tres métodos presentan serios inconvenientes en su aplicación. En la intercalación por fusión, que normalmente es limitada en función al volumen de la carga, se tiene cuidado por los altos torques para la incorporación [Shen, 2004]. La polimerización "*in situ*" es normalmente limitada por los pequeños volúmenes y la intercalación por solución es limitada debido a la degradación parcial del polímero durante la incorporación. En general todos los métodos tienen la necesidad de modificación superficial de la arcilla como condición fundamental.

La incorporación de arcillas no modificadas en polímeros a base de agua como solvente se estudió por Valadares y colaboradores [Valadares, 2006] en mezclas de dispersiones acuosas de arcillas y látex. El látex de caucho natural está constituido por una dispersión coloidal del polímero cis 1,4 poli-isopreno en medio acuoso. La partícula de látex, de tamaño nanométrico, contiene un extremo hidrofílico y otro hidrofóbico. De esta manera, la compatibilidad entre el polímero y la carga en el estado coloidal ocurre naturalmente, permitiendo un excelente grado de homogenización de acuerdo a la cantidad de agua utilizada [Galembeck, 2003].

Los sistemas poliméricos del tipo látex son extremadamente versátiles y pueden ser utilizados directamente en la forma coloidal o, después del secado controlado, como material sólido. En este caso, los estudios de Valadares [Valadares, 2006] demostraron que la tendencia de la distribución del material arcilloso en medio de la suspensión en reposo puede darle propiedades anisotrópicas, o sea, que dependen de la dimensión en la cual se evalúa la propiedad. Esta anisotropía puede ser controlada por medio de métodos de rápida eliminación del medio acuoso como por ejemplo la liofilización. Estos sistemas poliméricos de tipo látex también permiten la obtención de caucho sólido a través de la desestabilización química de la dispersión coloidal, las partículas del polímero se aglomeran formando bloques de material denso. Se encuentran en la literatura trabajos que utilizan únicamente la etapa de la coagulación para la obtención de nanocompuestos, como los descritos por Wu [Wu, 2005].

En ese contexto, surge la idea de desarrollar el presente trabajo de investigación ya que hay una gran cantidad de polímeros sintéticos a base de agua

que pueden ser procesados en la forma de látex y que toma esta alternativa interesante desde el punto de vista de aplicabilidad, además de observar la viabilidad técnica para la producción en gran escala que no es contemplada en la mayoría de los estudios citados y la viabilidad económica que resulta de la utilización de insumos nacionales de bajo costo y de fácil acceso, como las arcillas bentonitas que están distribuidas a lo largo de la Costa y de la Franja Interandina. Mas específicamente en el Eoceno por encima de la Cordillera de la Costa y llanuras adyacentes de los departamentos de Tumbes, Piura (en Chira) e Ica (en Paracas). Depósitos menores en Lima y Arequipa. En la Franja Interandina, Cajamarca, Ancash, Junín, Ayacucho y Puno existen también depósitos de bentonita.

## **1.2 OBJETIVOS**

### **Objetivo Principal.**

Preparar un nanocompuesto utilizando látex de caucho natural y arcilla no compatibilizada compuesta por montmorillonita sódica mediante el proceso de la intercalación en solución.

### **Objetivos Secundarios.**

Determinar estructuralmente el grado de exfoliación de la arcilla en la matriz polimérica, determinar el comportamiento reológico del nanocompuesto en solución acuosa, determinar la influencia de la concentración de arcilla y de la concentración del KOH sobre la desestabilización coloidal del nanocompuesto obtenido, relacionar matemáticamente la viscosidad del nanocompuesto en función de la temperatura y de la cantidad de caucho seco, determinar y comparar las

propiedades físico-químicas y morfológicas de este material con el caucho puro y/o vulcanizado, establecer relaciones entre las propiedades y la estructura de los nanocompuestos obtenidos, observar las variables de procesabilidad del nanocompuesto en estado sólido.

### **1.3 IMPORTANCIA Y JUSTIFICACIÓN**

El factor importante que justifica este trabajo que enfoca el estudio para la obtención de un nanocompuesto de látex de caucho natural reforzado con arcilla es la mejoría de algunas propiedades especiales tales como: el aumento del módulo de Young; aumento del esfuerzo de tensión; aumento de las propiedades de barrera a humedad, solventes, vapores químicos, gases, sabores; reducción de la transmisión de rayos UV; aporte de buenas propiedades de reciclaje; los plásticos se tiñen mas fácilmente; la apariencia de las partes pintadas se mejora; reducción de la adherencia estática de los filmes. Los principales obstáculos para una mayor comercialización de las pilas de combustible polimérico son el alto costo de las membranas conocidas hasta el momento (Nafion), su reciclado, su baja conductividad a humedades relativamente bajas, la alta permeabilidad al metanol y las pobres propiedades mecánicas a temperaturas por encima de 130°C. Así, por intermedio del desarrollo de este trabajo se puede conseguir un nuevo tipo de membrana de intercambio iónico que puede actuar como separador y electrolito sólido en dispositivos electroquímicos tales como sensores y separadores de gases, baterías o pilas de combustible.

#### **1.4 ANTECEDENTES VINCULADAS A LA TESIS**

Este proyecto de tesis fue concebido en las instalaciones de la empresa Brasileira "Orbys – Desarrollo de la Tecnología de Nuevos Materiales Ltda." Ubicada en el Centro Incubador de Empresas Tecnológicas del Instituto de Investigación Energética y Nuclear (IPEN-CNEN/SP) del Gobierno Brasileiro. Según la propuesta inicial de la empresa fue de estudiar y definir un proceso productivo de adhesivos a base de agua utilizando látex de caucho natural y arcilla, primeramente en el laboratorio y posteriormente elevar los parámetros hasta nivel de planta piloto. Los segmentos del mercado que se pretendía cubrir era el área de calzado, mobiliario, automovilístico, de construcción civil y de embalajes.

#### **1.5 HIPÓTESIS**

Es posible con la ayuda de la nanociencia estudiar fenómenos y manipular materiales a escala atómica, molecular y macromolecular, donde las propiedades se diferencian significativamente de la larga escala. Así con el uso de la nanotecnología será posible diseñar, caracterizar, producir y aplicar estructuras, dispositivos y sistemas controlando la forma y el tamaño en la escala nano. Por lo tanto, se desarrollará en este trabajo un nanocompuesto de caucho reforzado con arcilla no modificada mediante la manipulación controlada a nivel nanométrico.

# CAPÍTULO 2

## MARCO TEÓRICO

En este Capítulo se darán algunas nociones sobre los tipos de látex de caucho natural, los tipos de arcillas existentes, que son la materia prima para este trabajo; sobre la estabilidad del látex; sobre la vulcanización convencional del látex; sobre los procesos de coagulación o coacervación del látex, describiendo los tipos de coacervación utilizados en la industria y en que momento son empleados; y sobre los nanocompuestos fabricados a partir del látex de caucho natural.

### 2.1 LÁTEX DE CAUCHO NATURAL

El látex de caucho natural es producido en por lo menos 2,000 especies de plantas de las cuales algunas son industrialmente importantes. El caucho natural, utilizado comercialmente, es el metabolismo secundario de la siringueira del genero *Hevea* y de la especie *brasiliensis* [Adiwilaga, et. al. 1996]. Es original de la selva amazónica localizada en la América del Sur y climatizada en 1,890 en el Sri Lanka (antiguo Ceilán) y en la Malasia. En los días de hoy el árbol *Hevea brasiliensis* es cultivado en las regiones tropicales del Asia (Malasia, Indonesia, Tailandia y Sri Lanka), donde se extrae el 90% de la producción mundial.

El látex es un líquido blanco siendo difícil distinguirlo de las emulsiones y de las suspensiones. Se trata de un sol mixto que es una dispersión sub-microscópica [Ray, 1993] de partículas de caucho y no-caucho en medio acuoso, presentando simultáneamente tendencias liófilas y liófbas. La estabilidad y el

comportamiento coloidal del látex son debidas a las sustancias no-caucho adsorbidas sobre la partícula de caucho: los prótidos [Lebras, 1960].

La fase dispersante del látex, también llamada de suero, presenta un efecto Tyndall intenso, debido a las numerosas sustancias orgánicas encontradas en estado coloidal donde el agua está presente en 65-70% [Raymond, 1987]. Estas sustancias orgánicas llamadas de no-caucho están suspendidas en el suero y son agregaciones de proteínas, azúcares, alcoholes, ácidos grasos y pequeñas cantidades de sustancias minerales solubles en el agua. Presentan formas irregulares y alta viscosidad. Verhaar [Verhaar, 1956] atribuyó el descubrimiento de estas partículas, llamadas de *lutoids*, a Miss Homans y Van Gils. Son también llamadas de *viscoids* por su alta viscosidad [Verhaar, 1956]. Fueron definidas posteriormente como una organela, conectada por una única membrana la cual tiene la propiedad de tonoplastia vascular y de lisosoma [Roy, 1993].

La fase dispersa del látex o partículas de caucho que están presentes en 30-35% [Raymond, 1987] son formadas por las agregaciones de las moléculas individuales del macropolímero unidimensional del isopreno, el poli (cis-1,4-isopreno) (Figura 3), con 100% de configuración cis [Gazotti, 1992]. Presentan formas esféricas de tamaños que varían entre 0.5 hasta 6  $\mu\text{m}$ , como periformes, donde varias partículas esféricas se agrupan para formar otras de forma irregular y mayor. Obviamente, la presencia de estas partículas y de las no-caucho tienen un papel importante en el fenómeno reológico del látex, influenciando el valor de la viscosidad en mezclas del látex con otras sustancias químicas como el agua, el amoníaco y otros agentes de conservación [Verhaar, 1956]. Todas estas partículas

suspendidas en el suero están influenciadas por el movimiento browniano y el cremificado espontáneo.

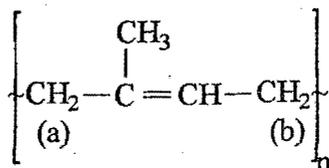
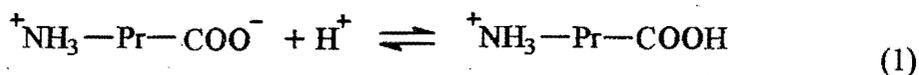


Figura 3 – Poli (cis-1,4- isopreno).

Fuente: [Gazotti, 1992]

Después de la colecta, el látex es levemente alcalino o neutro (pH 7.0 – 7.2). Si no es estabilizado el valor del pH disminuye hasta la coacervación espontánea. Las partículas de caucho presentan carga negativa en la superficie (doble capa eléctrica). La formación de las cargas es debido a la presencia de una capa periférica de proteínas que envuelven a la partícula adsorbida en la interfase caucho-agua, formando puentes a través de algunos grupos funcionales siendo que otros permanecen libres (Figura 4). La representación genérica de una molécula proteica es  $\text{NH}_2\text{-Pr-COOH}$ , donde  $\text{NH}_2$  es un grupo funcional básico;  $\text{COOH}$  es un grupo funcional ácido y  $\text{Pr}$  es la cadena proteica.

La molécula proteica presenta un punto izoeléctrico en  $\text{pH} = 4.7$  cuando está en la forma de un ión mixto  $\text{NH}_3^+ \text{-Pr-COO}^-$ , donde las cargas eléctricas están en equilibrio. Así, se puede obtener un látex positivo (Ecuación 1) en un medio acidificado o un látex negativo en un medio alcalino (Ecuación 2).



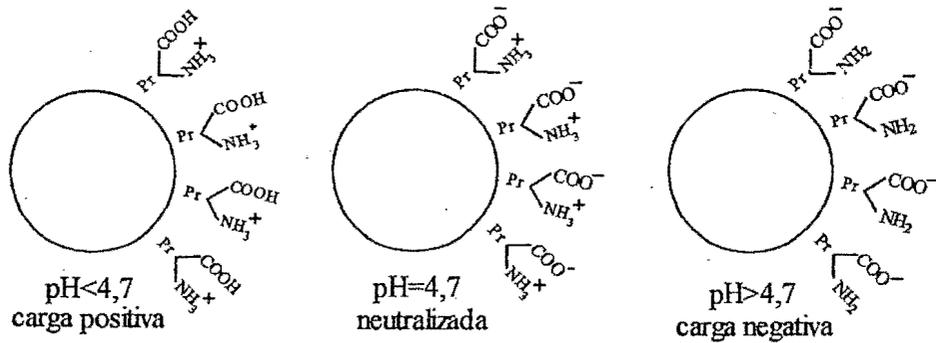
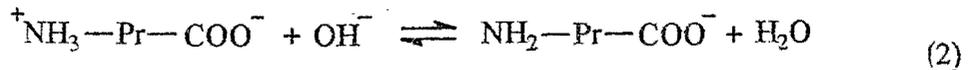


Figura 4 : Representación de las cargas eléctricas en la partícula de caucho del látex. Fuente: [Gazotti, 1992].

El látex puede ser conservado y centrifugado por varios métodos dependiendo de su aplicación industrial. El látex solamente encuentra aplicación industrial si es vulcanizado. El proceso mundialmente empleado vulcaniza el látex con azufre, aditivos y calor.

### 2.1.1 Antioxidantes naturales

Henríquez en 1895, descubrió que la durabilidad del caucho disminuyó cuando los componentes no-caucho se eliminaron con acetona y se llamaron de *antigers* [Altman, 1948]. Estas sustancias protectoras del látex, que son mayormente proteínas, se encuentran en las tres fases principales del látex y son detectadas por ultra-centrifugación. Estas tres fases son las siguientes: las partículas de caucho, el suero (citoplasma) y la fracción de fondo la cual esta compuesta principalmente de partículas *lutoids* [Roy, 1993]. Cuando el látex es preservado con alta o baja cantidad de amoniaco (0.7% y 0.2%) o otro conservante,

ocurre una dilución de las partículas *lutoids* y la liberación de las proteínas en la fase del suero. Así cuando el látex preservado es centrifugado, para aumentar el contenido de caucho seco de 30% para 60%, presenta una proporción reducida de proteínas solubles. El polipéptido asociado a las partículas de caucho constituye cerca de 26% del total de polipéptidos en el látex, el suero contiene cerca de 48% del total de proteínas en el látex y, la fracción de fondo, que esta compuesta de partículas *lutoids*, contienen cerca de 8 componentes proteicos, 5 catiónicos y 3 aniónicos [Jay, 1993, Roy; 1993].

Los antioxidantes naturales presentes en el látex no son suficientes para promover la protección radiolítica y térmica necesaria a los artículos. El descubrimiento de productos sintéticos, los cuales tienen la misma acción antioxidante, ha disminuido el interés por los antioxidantes naturales. Muchos compuestos preparados sintéticamente se conocen por ser excelentes antioxidantes. Estos compuestos se han tomado muy importantes debido a la difícil y antieconómica separación de los antioxidantes naturales.

El perfeccionamiento de los antioxidantes sintéticos en los últimos 20 años fue suficiente para aumentar la vida útil del caucho vulcanizado, sometido a las condiciones de envejecimiento más severas. El desempeño del antioxidante en los productos de caucho está relacionado a su volatilidad en altas temperaturas, y también a la presencia de poliolefinas saturadas en su constitución [Cain, 1969].

### **2.1.2 Viscosidad**

La reología es la ciencia que estudia la fluidez y la deformación de los materiales. Las propiedades de fluidez de un líquido son definidas por su resistencia

al desplazamiento, que se mide determinando: la velocidad de desplazamiento por medio de un capilar, la resistencia al desplazamiento cuando el fluido es cizallado entre dos superficies, o la velocidad de una bola moviéndose en un fluido. A estas técnicas tradicionales se pueden adicionar otras para caracterizar los materiales viscoelásticos como: la respuesta del líquido cuando es sometido a una tensión oscilatoria sinusoidal (dinámico-mecánico), el desplazamiento en función del tiempo después de aplicada la tensión (tensión-deformación) y, la velocidad y el grado de recuperación después de removida la tensión (tensión-relajamiento).

La deformación es el deslizamiento de un cuerpo, que puede ser plástico y elástico. La deformación plástica es irreversible, o sea, cuando la tensión aplicada es removida, el material no retorna a su configuración original. Lo que significa que el trabajo es totalmente convertido en calor. La deformación elástica es reversible, el cuerpo deformado recupera su forma original y el trabajo aplicado es totalmente recuperado. Los materiales viscoelásticos presentan plasticidad y elasticidad simultáneamente.

Una forma común para definir las propiedades reológicas de un material es determinando la resistencia a la deformación. En términos cualitativos la resistencia a la deformación es un índice que representa la tensión requerida para producir una unidad de deformación, o sea, es una tasa de deformación. Así, el índice para la deformación plástica es la viscosidad, que es la resistencia al desplazamiento del fluido cuando es sometido a una tensión mecánica. El índice para la deformación elástica es el módulo elástico.

Un líquido es un material que está siendo continuamente deformando cuando es sometido a una tensión de cisallamiento ( $\tau$ ). Para un líquido sobre cisallamiento, la tasa de deformación o tasa de cisallamiento ( $\dot{\gamma}$ ) es proporcional a la  $\tau$ . Y, según la ley de Newton (Ecuación 3) la razón  $\tau / \dot{\gamma}$  es una constante, que representa la viscosidad ( $\eta$ ). Así es suficiente controlar la temperatura para medir la viscosidad de los fluidos Newtonianos, esto porque, la  $\eta$  es independiente de la  $\dot{\gamma}$ . Pero, para muchos fluidos industriales, como el látex, su  $\eta$  es dependiente de la  $\dot{\gamma}$ , por eso son llamados de fluidos no-Newtonianos y son clasificados dependiendo del comportamiento de la  $\eta$  en función de la  $\dot{\gamma}$ . Por lo tanto, para los fluidos no Newtonianos donde su  $\eta$  depende de muchos factores: de la geometría del aparato, de la temperatura, de la  $\dot{\gamma}$ , etc. es llamada de viscosidad aparente ( $\eta_a$ ).

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (3)$$

Además del látex presentar un comportamiento no-Newtoniano, como todo sistema coloidalmente estable, las partículas dispersas exhiben también un movimiento browniano [Verhaar, 1956]. Pero, cuando el látex es cizallado, estas partículas tienden a orientarse con el cisallamiento ofreciendo menor resistencia al desplazamiento. Esta orientación se anula por efectos de la vibración browniana en bajas  $\dot{\gamma}$  y, en altas  $\dot{\gamma}$ , la orientación de las partículas es totalmente inducida presentando un comportamiento próximo al Newtoniano. Este efecto produce una

disminución gradual de la  $\eta$  a medida que aumenta la  $\dot{\gamma}$ . La estructura viscosimétrica del látex es influenciada por la forma de las partículas dispersas y por las interacciones partícula/partícula y partícula/suero, que son influenciadas por la película superficial de las partículas [Shaw, 1995]. La disminución de la  $\eta$  con la  $\dot{\gamma}$  es particularmente común en sistemas conteniendo partículas asimétricas, donde la orientación al acaso de esas partículas, en bajas  $\dot{\gamma}$ , perturban las líneas de flujo de manera mas acentuada que las partículas alineadas en altas  $\dot{\gamma}$ . La  $\eta$  de un sistema, que disminuye sobre el efecto del cisallamiento, es mas susceptible a las variaciones de  $\dot{\gamma}$  con valores intermediarios, donde existe un cierto equilibrio entre la agregación y la dispersión.

Muchos modelos de flujo se han propuestos y se utilizan para el tratamiento de datos experimentales (registro de la  $\eta$  o  $\tau$  para diferentes  $\dot{\gamma}$ ) o para describir un comportamiento reológico de un fluido (Newtoniano, pseudoplástico y dilatante), que se comprueban a escalas adecuadas como por ejemplo: para el modelo de la ley de las potencias es adecuada la escala  $\log \tau$  vs  $\log \dot{\gamma}$ , para el modelo Casson es adecuada la escala  $(\tau)^{1/2}$  vs  $(\dot{\gamma})^{-1/2}$  etc. Así, para describir el comportamiento de los fluidos no-Newtonianos se usa el modelo matemático de la ecuación básica de la ley de las potencias de Ostwald-De Waele (Ecuación 4) [Bird, 1962], donde,  $k$  es el grado de consistencia, definido como el valor extrapolado de

la  $\tau$  para la respectiva  $\dot{\gamma}$  (Ecuación 5) y la constante  $n$  es el índice de comportamiento del fluido o índice pseudoplástico (Ecuación 6).

$$\tau = -k \left| \dot{\gamma} \right|^{(n-1)} \dot{\gamma} \quad (4)$$

$$k = -\tau / \left| \dot{\gamma} \right| \quad (5)$$

$$n = \frac{d \ln \tau}{d \ln \left| \dot{\gamma} \right|} \quad (6)$$

Algunos fluidos no-Newtonianos muestran la existencia de la tensión de fluidez ( $\tau_y$ ) que es definida como el nivel de  $\tau$  aplicada donde la estructura del fluido colapsa. Para calcular el valor de la  $\tau_y$  se aplica la ecuación de Houwink (Ecuación 7) [Houwink, 1958].

$$\tau = \tau_y + k \left( \dot{\gamma} \right)^n \quad (7)$$

### 2.1.3 Concentración

Después de la colecta y la conservación, el látex fresco se almacena en recipientes adecuados con sólidos totales ( $ST$ ) entre 35-40% y después se concentra hasta 60%, por razones de aplicación industrial y por economía en el transporte. Los métodos de concentración conocidos [Brasil, 1981] y que algunos todavía están siendo utilizados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1– Métodos de concentración del látex.

Métodos	Agentes
Evaporación	jabones y álcalis
Cremificado	fuerza de la gravedad
Centrifugación	fuerza centrífuga
Electrodecantación	potencial eléctrico

Fuente: [Brasil, 1981].

El método de evaporación, que es poco utilizado en la industria del látex concentrado, consiste en la adición de jabones y álcalis, con la finalidad de evitar la aglomeración de las partículas de caucho. Después de este tratamiento, el látex se calienta para evaporar la fase acuosa. Este método exige agitación mecánica, con la finalidad de evitar la formación de una película de caucho en las paredes del recipiente. Hay varios tipos de evaporadores utilizados: como por ejemplo los evaporadores de tubos concéntricos verticales; los evaporadores de tambor horizontal giratorio y los evaporadores por pulverización del látex. El método de evaporación tiene la desventaja de retener, en el látex concentrado, todos los constituyentes no-caucho disueltos o suspendidos en la fase acuosa del látex fresco, además de los estabilizadores no-volátiles adicionados, para evitar la coacervación irreversible durante la evaporación. Por eso, los latices concentrados por el método de evaporación son poco utilizados.

Otro método de concentración del látex es el cremificado cuyo fundamento teórico se basa en la separación gravitacional de las partículas de caucho, promovida por agentes de cremificación. Una partícula de caucho suspendida en el suero, está sujeta a la acción de dos fuerzas verticales opuestas,

una es la de empujo y la fuerza del propio peso de la partícula, cuya resultante es generalmente menor a la fuerza de repulsión entre las partículas. Esta fuerza de repulsión esta asociada al movimiento browniano, lo que impide la separación de las fases. El agente de cremificado envuelve la partícula de caucho en una burbuja de aire, provocando una disminución de la masa específica de la partícula, favoreciendo de esta manera su empujo. El método de cremificado es bastante selectivo permitiendo de esta manera producir un concentrado bastante puro, libre de los constituyentes no-caucho del suero, a través de sucesivas concentraciones. Pero, en el transporte y almacenaje, debido a la presencia de una parte del agente de cremificado, el látex concentrado sufre un post-cremificado, que constituye una de las desventajas del método. El cremificado es un método lento aunque la velocidad de cremificado se puede modificar dependiendo de las condiciones del método.

La centrifugación es el método más importante de concentración, utilizado en la industria del látex. 88% de la producción de la Malasia, que representa 500,000 toneladas de látex, son centrifugadas a cada año, los 12% restantes son concentrados por los métodos de evaporación y cremificado [Colin, 1980]. El fundamento teórico de la centrifugación es el mismo que el del cremificado, pero en vez del campo gravitacional del proceso de cremificado, se utiliza la fuerza centrífuga, obtenida por una centrifuga de alta rotación. Por eso, la centrifugación es considerado un método acelerado de cremificado. En la centrifuga Alfa Laval, que es modelo mas utilizado, el látex es introducido en el cilindro giratorio de la centrifuga, de aproximadamente 70cm de diámetro y 120cm de

altura, siendo sometido a fuerzas centrífugas generadas por la velocidad de rotación que es superior a 700rpm [Colin, 1980]. Separándose el látex concentrado a 60% de caucho seco del látex desnatado que contiene todavía 6% de caucho seco, se tiene un látex concentrado mas puro del obtenido por cremificado. Solamente por centrifugación, parte de los constituyentes no-caucho, son eliminados mejorando las propiedades mecánicas de los artículos fabricados. Pero se observó que, aumentando el número de veces en que el látex es centrifugado, disminuye las propiedades mecánicas. Esto significa que el látex no-centrifugado posee en su composición sustancias inhibidores y aceleradores [Mohid, 1990].

Víctor Henri en 1907 descubrió que las partículas de caucho poseen cargas eléctricas negativas y que cuando son sometidas a un campo eléctrico ellas migran para el ánodo [Klein, 1928]. Esto es el punto de partida para la electro-decantación. El electrodecantador consiste de una cuba con dos electrodos provistos de dos membranas semi-permeables, que confinan el látex. Cuando una corriente eléctrica pasa a través del látex, generada por una diferencia de potencial aplicada entre los electrodos, las partículas de caucho migran en dirección al ánodo, produciendo una capa concentrada en la parte superior de la cuba. A intervalos de tiempo determinados, se revierte la corriente para remover las partículas adheridas a las membranas. El látex concentrado por este método tiene pureza comparable con el látex concentrado por centrifugación.

#### **2.1.4 Estabilidad coloidal**

El látex comercial es coloidalmente estable, pues el proceso de coalescencia ocurre lentamente. El estado de estabilidad del látex ocurre debido a

los siguientes factores: a) reducción de la energía asociada a la interfase que separa el polímero y la fase acuosa; b) presencia alrededor de las partículas de una película de moléculas de agua, que actúa como una barrera mecánica contra la coalescencia de las partículas y, c) la presencia de cargas eléctricas de una misma polaridad en la superficie de las partículas, causando mutuas repulsiones entre las partículas. Los mecanismos que promueven esta estabilidad son: electrostático, estérico, solvatación y por repulsión. No es siempre posible identificar cual de estos mecanismos son más predominantes, sin embargo, los estudios realizados por W. Ostwald [Villar, 1863] demuestran que la estabilidad es influenciada principalmente por la estructura electrostática del medio.

Al contrario de la estabilidad, los métodos industriales utilizados para la transformación del látex en artículos buscan acelerar el proceso de coalescencia natural del látex ocasionando la separación del caucho del medio acuoso.

#### **2.1.4.1 Coacervación**

La coacervación es el proceso industrial acelerado de coalescencia del látex que aglomera una gran cantidad de partículas de caucho, pasando del líquido blanco para un sólido blanco uniforme. La coacervación puede ocurrir de tres maneras distintas como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2– Procesos de coacervación del látex.

Procesos	Forma sólida
Gelificación	Gel con volumen contraído
Coagulación	Coágulo sin alteración del volumen
Floculación	Pequeños flocos

Fuente: [Gazeley, 1990].

Cuando se tiene un látex y ocurre lentamente el paso de líquido para sólido, llegando a tener la misma forma del recipiente, pero con el volumen contraído, por que la fase líquida es exudada naturalmente, se tiene lo que se llama gelificación, obteniendo un material mas uniforme. Cuando el fenómeno sucede instantáneamente, con la presencia de un agente coacervante, sin la variación de forma y volumen, se tiene la coagulación, con la formación de grandes coágulos de partículas. Ya en la floculación, hay formación de un gran número de pequeños flocos de caucho. En la industria, es imposible conseguir la gelificación, pero, se adiciona coacervantes químicos en el látex, dispersos lo más uniformemente posible, para conseguirse un gel de caucho uniforme pero sin la fase líquida exudada, la cual es retirada de los intersticios del gel por convección forzada. Por esta razón el termino genérico utilizado en este trabajo es denotado en la industria del caucho como siendo de coagulación.

El látex forma un gel con excelente resistencia mecánica, que caracteriza la calidad del látex, pero se afecta la estabilidad coloidal del gel. En general, excesiva estabilidad resulta en geles quebradizos asi como también baja velocidad de coagulación. Los geles de látex no tienen una estructura y composición constantes. Cada gel formado puede, dependiendo de las condiciones ambientales,

comenzar inmediatamente el proceso conocido como sinéresis, que es la exudación espontánea de la fase acuosa y la consecuente contracción del gel. La sinéresis depende de la resistencia del gel y ocurre debido al aumento del área de contacto entre las partículas, que también es debido a la coalescencia inducida por las fuerzas interfaciales. El látex puede ser coagulado de varias maneras [Gazeley, 1990; Lebras, 1960] como muestra la Tabla 3. En la industria del látex los 5 primeros procesos de la Tabla 3 son los más utilizados en la fabricación de artículos.

Tabla 3 : Tipos de agentes empleados en los procesos de coagulación del látex.

Procesos	Agentes de coagulación
Acidificación	Químico
Adición de sales	Químico
Adición de alcoholes	Químico
Termosensibilización	Químico/Físico
Agitación mecánica	Físico
Refrigeración	Físico

Fuente: [Gazeley, 1990; Lebras, 1960].

#### 2.1.4.2 Coagulación por adición de ácidos

Las partículas de caucho dispersas en el látex se estabilizan por la presencia de aniones carboxílicos adsorbidos en la superficie, formados a partir de ácidos grasos o proteínas. Estos aniones, adsorbidos en la superficie de la partícula, seden carga eléctrica negativa produciendo fuerzas de repulsión que impiden la agregación de las partículas [Derjaguim, 1941, Verwey, 1948]. El potencial de repulsión entre las partículas es determinado por la concentración de la carga aniónica absorbida. La adición de ácidos (ácido acético, ácido fórmico) en el

látex reduce el pH, hasta alcanzar el punto izoeléctrico, donde la carga eléctrica se anula. Consecuentemente, se disminuye la repulsión electrostática entre las partículas para valores menores que  $kT$ , que es la energía debido al movimiento browniano [Verwey, 1948], promoviendo de esta forma la coagulación.

La coagulación no es un fenómeno instantáneo, y su velocidad es relativamente lenta. Por eso, adicionando rápidamente el ácido, y ultrapasando el punto izoeléctrico tan rápidamente que no daría tiempo para que la coagulación ocurra. Así, la carga de las partículas será positiva, y el látex será estable en medio ácido y coagulará cuando se alcance el punto izoeléctrico por la adición de bases.

#### **2.1.4.3 Coagulación por adición de sales**

Víctor Henry en 1906 [Lebras, 1960], estudió el comportamiento coloidal del látex en función de las sales y de los electrólitos en general. Cuando la concentración de la solución salina adicionada al látex aumenta, este coagula por que la concentración de electrolitos es alto, o sea, las cargas de las partículas de caucho se anulan por la adsorción del ión de carga opuesta (catión), ocurriendo la coagulación. La velocidad de la coagulación varia en función del tipo de látex, de la naturaleza de la sal y principalmente del catión, por que la partícula de caucho tiene carga negativa. El proceso de coagulación, por ser un fenómeno de neutralización de cargas, es acelerado con el aumento de la valencia del catión. Así, es prácticamente imposible obtener la coagulación con los iones alcalinos ( $K^+$ ,  $Na^+$ ), pero se produce con los alcalinos ( $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Sr^{++}$ ,  $Ba^{++}$ ), siendo mucho mas rápida con el  $Al^{+++}$ . Pero, la influencia del anión de la sal es insignificante.

Las sales de calcio y de zinc son las más usadas industrialmente para la coagulación del látex. Las sales de calcio, especialmente nitrato de calcio, son usadas en el proceso de inmersión con coagulante para producir geles adheridos sobre los moldes. Esto por que, el calcio forma sales insolubles con todos los ácidos grasos saponificados y con soluciones de proteínas, tal como la caseína láctica. Como ya se ha dicho, la desestabilización del látex ocurre por medio de la reacción con los aniones adsorbidos y la consecuente destrucción de la carga superficial. Estudios [Gazeley, 1982] mostraron que, en la práctica, la formación del gel es función de la concentración del ión de calcio. Altas concentraciones de iones reduce la estabilidad coloidal por la compresión de la doble capa eléctrica al rededor de la partícula, reduciendo de esta forma la fuerza repulsiva.

Las sales de zinc desestabilizan el látex de forma similar a los iones de calcio, pero, hay algunas diferencias significativas [Gazeley, 1982]. Los iones de zinc reaccionan con el amoníaco para formar cationes de complejos amínicos. Estos cationes forman sales insolubles con los ácidos grasos saponificados que contienen 12 o mas átomos de carbono, pero, no reaccionan con las proteínas. Esta reacción selectiva de los cationes explica el porque las sales de zinc tienen un pequeño efecto desestabilizador sobre el látex comparado con el proceso de desestabilización producido por los iones de calcio.

#### **2.1.4.4 Coagulación por adición de termosensibilizadores**

Sustancias termosensibles son aquellas que producen un pequeño efecto sobre la estabilidad coloidal del látex a temperatura ambiente, pero promueven rápidamente la coagulación cuando se llega a la temperatura crítica.

Los termosensibilizadores se dividen en dos clases: químicos y físicos. Los del tipo químico dependen del calor específico de ciertas reacciones químicas involucradas. Así, el complejo de óxido de zinc – sal de amoníaco (ZOA), que puede ser el clorato o acetato, actúa en un intervalo de temperatura entre 50°C y 70°C, de la siguiente manera: el óxido de zinc (ZnO) reacciona con el agua, dando hidróxido de zinc, que se ioniza, produciendo iones  $Zn^{++}$ , que se combinan con los iones carboxílicos ( $RCOO^-$ ) presentes en la superficie de la partícula del caucho, originando jabones insolubles de zinc y haciendo con que el látex se tome inestable y coagule. Las cantidades de ZnO y de la sal de amoníaco regulan la velocidad de coagulación [Gorton, 1982].

Los termosensibilizadores físicos, dependen del fenómeno denominado “solubilidad inversa”, lo que significa que determinadas sustancias son solubles en el medio hasta una cierta temperatura. Estas sustancias cuando se toman insolubles, absorben el estabilizador de las partículas de caucho, tornando el látex muy inestable. Entre los termosensibilizadores físicos mas conocidos comercialmente, están el éter polivinil metílico, que se disocia en el agua a la temperatura ambiente y que a 35°C se precipita; y el polioximetileno glicol, menos efectivo que el primero. Estos productos son utilizados para la obtención de artículos por inmersión y extrusión.

#### **2.1.4.5 Coagulación por adición de alcoholes**

Adicionando una pequeña cantidad suficiente de un alcohol se produce la coagulación del látex debido a la acción de desolvatación. La concentración de caucho seco en el látex contribuye eficientemente en el efecto de esa acción

coagulante. El alcohol es un deshidratante energético. Cuando su concentración en el suero es alta, disminuye el valor normal de hidratación de la película agua-proteína de las partículas. En esta condición la carga eléctrica no es suficiente para asegurar la estabilidad del látex y, por eso, ocurre la coagulación.

#### **2.1.4.6 Coagulación por agitación mecánica**

Una agitación mecánica y prolongada al látex conduce a la coagulación, por que hay un aumento de la energía cinética media de las partículas, alcanzando un valor que ultrapasa la repulsión eléctrica y la inercia de la película de hidratación. Cuando se adiciona al látex un compuesto que disminuye la estabilidad, como por ejemplo el ZnO, la coagulación por agitación mecánica es más rápida. Actualmente se utiliza la agitación mecánica como prueba de estabilidad, pero, la relación que hay entre la estabilidad mecánica y la química todavía no está bien definida.

#### **2.1.4.7 Coagulación por congelamiento**

El látex puede ser coagulado por disminución de la temperatura (-15°C) durante intervalos regulares de tiempo [Lebras, 1960]. Hay necesidad de varios estados de congelamiento con períodos de descongelamiento, hasta la temperatura ambiente, para conseguir una completa coagulación. Debido que el frío destruye gradualmente el sistema de adsorción agua-proteína [Lebras, 1960]. La estabilidad coloidal del látex disminuye gradualmente a medida que el proceso continua, observándose de esta forma un aumento de la  $\eta_a$  y una disminución de la estabilidad mecánica.

Otras consideraciones de la pérdida de la estabilidad coloidal del látex por congelamiento se realizan a partir de los estudios de Southorn [Southorn, 1968], donde el látex es considerado como un doble sistema coloidal. Como se sabe, el látex presenta un gran número de partículas de varios tipos (caucho y no-caucho) que están dispersas en el suero (suero-C) [Roy, 1993] ligeramente alcalino o neutro (pH = 7.0 – 7.2), conteniendo proteínas de naturaleza aniónica. Como se espera, estas partículas tienen carga negativa, y el potencial zeta de la partícula de caucho es próxima de  $-40\text{mV}$  [Southorn, 1968]. Como, las partículas no-caucho formadas pelos *lutoids* que son organelas de una única membrana, también presentan carga negativa en su superficie externa igual al de las otras partículas, pero, conteniendo dentro de sus membranas un segundo sistema coloidal, constituido por un suero (suero-B) relativamente ácido (pH = 5.4), [Southorn, 1968] y por proteínas tensoactivas dispersas con actividad catiónica. Esos dos sistemas coloidales son totalmente incompatibles pudiendo co-existir solamente por la presencia de la membrana de la organela. Cuando la membrana se rompe, por congelamiento por ejemplo, ocurre una inmediata coagulación debido a la neutralización de las cargas, o sea, el potencial zeta de las partículas de caucho se reduce para próximo de cero.

## **2.2 ARCILLAS MONTMORILLONITA**

### **2.2.1 Características**

Arcilla [Santos, 1975; Moore, 1997; Newman, 2001; Konta, 1995; Bergaya, 1987] es un material natural, terroso, de fina granulometría, formado esencialmente por silicatos hidratados de aluminio, hierro y magnesio. La arcilla

esta formada por iones de oxígeno e hidroxila coordinados tetrahedricamente al  $\text{Si}^{+4}$  y al  $\text{Al}^{+3}$  (en los llamados grupos tetraédricos) y coordinados octaédricamente al  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  y  $\text{Fe}^{+2}$  (en los grupos octaédricos). Los grupos tetraédricos se enlazan entre si formando laminas continuas llamadas de laminas tetraédricas, así como los grupos octaédricos también están enlazados entre si, en las laminas octaédricas. Los arreglos de los átomos en las laminas tetraédricas y octaédricas son tales que se ajustan y encajan entre si formando capas (o laminas) de espesor nanométrico. Esas capas están compuestas de dos o mas laminas arregladas de varios modos, las cuales dan origen a la mayoría de las estructuras fundamentales de las arcillas conocidas. El análisis químico es un paso esencial para establecer la naturaleza de los minerales arcillosos, pero la composición química de los filosilicatos es tan compleja que una clasificación satisfactoria se formula en función del arreglo espacial de los átomos, que se revelan por el estudio de difracción de rayos-X. La aplicación de la difracción de rayos-X lleva a un conocimiento detallado de la naturaleza de los minerales arcillosos ayudando a entender lo cuanto es importante su composición química y para determinar su estructura y algunas de sus propiedades. Los minerales arcillosos están formados principalmente por aluminosilicatos hidratados, en los cuales el magnesio, el hierro y otros iones metálicos pueden sustituir el aluminio en varias proporciones. Estas sustituciones resultan en una gran diversidad de composiciones químicas generando varias clases de filosilicatos o silicatos laminados. Metales alcalinos y alcalinos terrosos también están presentes como constituyentes esenciales. El hidrogeno está normalmente presente en los grupos hidroxila y en el agua, ambos formando parte de la estructura o adsorbidos. Los filosilicatos están divididos, por convección

internacional, en varios grupos y subgrupos de acuerdo con su estructura y constitución química. Dentro de los diferentes tipos de arcillas existentes, el grupo de las montmorillonitas sódicas es especialmente importante por sus propiedades. Las montmorillonitas sódicas son arcillas del tipo 2:1 (dos laminas tetraédricas y una lamina octaédrica) de fórmula ideal  $(Al_3.15Mg_{0.85})(Si_8)O_{20}(OH)_4Na_{0.85}nH_2O$ , su estructura se esquematiza en la Figura 5.

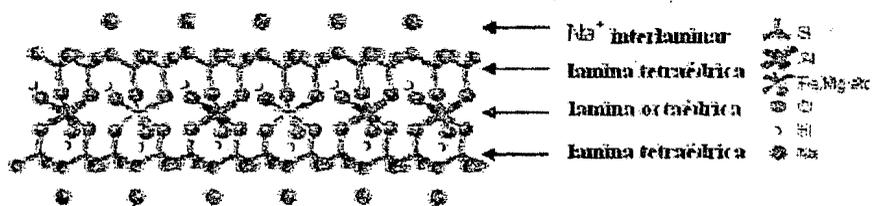


Figura 5 : Ilustración esquemática de la estructura de la arcilla montmorillonita.  
Fuente: Santos, 1975.

Es especial el interés en el presente estudio la propiedad que presentan las montmorillonitas sódicas debido a la intumescencia con el agua y en algunos otros solventes polares. Esta propiedad macroscópica de la arcilla de hinchar con el agua es resultado de la inserción de las moléculas del agua entre las capas de arcilla. Así, los iones sódicos se solbatan mientras que haya una hidratación de las laminas de la arcilla provocando la separación entre las laminas. Generalmente se sabe que la intumescencia se controla por el balance de las fuerzas atractivas y repulsivas entre las laminas 2:1 adyacentes. Las principales fuerzas atractivas son electrostáticas, entre las láminas cargadas negativamente y los cationes interlaminares. La intensidad de las fuerzas depende de la densidad de las cargas de las láminas y de la separación entre las cargas positivas y negativas. Las

principales fuerzas repulsivas vienen de la hidratación de los cationes interlaminares, complementada por las interacciones del solvente con la superficie de los oxígenos de las capas 2:1. Además de eso, hay fuerzas repulsivas entre el hidrogeno de los grupos hidroxilas y los cationes interlaminares. La intensidad de esa repulsión depende de la proximidad entre el hidrogeno y estos cationes.

Las arcillas son materiales de bajo costo, que se encuentran en casi todas las extensiones de la costra terrestre en cantidades elevadas. Esto es debido a que los principales elementos que forman la arcilla (O, H, Si, Al, Fe, Ti, Ca, Mg, K y Na) son los elementos mas abundantes de la costra terrestre, totalizando 99.17% de la masa de la costra terrestre.

### **2.2.2 Propiedades y uso**

Los análisis de sus propiedades dependen del uso que se quiera dar a las arcillas. Los minerales de las arcillas se dividen en esmectitas o montmorillonitas, caolinitas e illitas. Bentonita es el nombre comercial de la arcilla formada por silicatos de la familia de montmorillonitas (esmectitas). Las bentonitas puras son de color crema o blanco, se les divide en sódicas, cálcicas y magnesianas. El caolín es una arcilla formada por caolinitas, mayormente se produce por descomposición de feldespatos. La eliminación completa de los álcalis y metales alcalino terrosos requieren de una intensa lixiviación, producida por gases volcánicos, soluciones hidrotermales o aguas superficiales.

Para la industria son importantes las arcillas refractarias: caolines y bauxitas, de alto contenido de alúmina; presentan gran resistencia a altas

temperaturas, sobre 1,500°C, sin mayor alteración fisicoquímica. Así mismo las bentonitas que comprende a la montmorillonita sódica con capacidad de expansión y la montmorillonita cálcica sin capacidad de expansión; y las arcillas plásticas: caolines e illitas. Las arcillas comunes están compuestas por una mezcla de hidrosilicatos de aluminio (halloysita, illita, caolinita) e impurezas.

Las arcillas comunes se utilizan en cerámica roja, es decir para fabricación de ladrillos, tejas, greda, baldosenes y cerámica tosca.

El gran poder de absorción de la bentonita cálcica se aprovecha para limpieza de líquidos y catalizadores en la industria del petróleo. También como agente de peletización y dispersión. Tratada con ácido, se usa como decolorante y filtrante de aceites. La bentonita magnesiana o tierra de Fuller decoloran los aceites sin este tratamiento.

La bentonita sódica en suspensión aumenta la viscosidad de los líquidos y es muy importante para la preparación de lodos de perforación. Al disecarse la bentonita, cementa los granos sueltos, característica muy útil en la preparación de moldes de fundición metalúrgica. También se usa en el proceso de intercambio iónico, como clarificante en jugos de frutas y otros; tales bentonitas llevan el nombre de atapulgita y se caracteriza por la presencia de montmorillonita entre 80 y 90 %.

Arcillas Plásticas se usan para la obtención de cerámica blanca: sanitarios, azulejos, utensilios de loza, otros. Su uso en cerámica debe tener en cuenta que la tridimita y cristobalita son inestables, al ser calentadas sufren un cambio mineralógico acompañado por la reducción de volumen, lo cual deforma a los objetos cerámicos durante la "quema". El caolín blanco, por sus propiedades

específicas sirve para elaborar porcelana, y como carga industrial en papel, pinturas, barnices y caucho.

Arcillas Refractarias, el caolín de alto contenido de caolinita y la bauxita, ambos de composición alta en alúmina y escasa de álcalis, presentan alta temperatura de fusión que permite su uso en la fabricación de ladrillos y otros elementos refractarios. Las arcillas comunes de la costa tienen por lo general origen fluvial, mientras que en los Andes se forman por la alteración de rocas ricas en aluminio como pizarras, lutitas y volcánicos ácidos.

Los depósitos de bentonita están distribuidos a lo largo de la costa y de la franja interandina. Los depósitos más importantes se encuentran por encima de la cordillera de la costa y llanuras adyacentes de los departamentos de Tumbes, Piura e Ica. En Tumbes y Piura la bentonita consiste de montmorillonita (45 a 47 %) y cristobalita (10 a 30 %), con cantidades menores de otros minerales. La bentonita sódica abunda en los departamentos de Tumbes y Piura y la cálcica en el departamento de Ica. Se ha sugerido la existencia de una franja de depósitos de bentonita desde el valle de Asia en el departamento de Lima, hasta el río Majes en el departamento de Arequipa. En la franja interandina de los departamentos de Cajamarca, Ancash, Junín, Ayacucho y Puno también existen depósitos de Bentonita.

Los depósitos reconocidos de caolín se encuentran en las franjas de la Cordillera Occidental e Interandina. Los depósitos de origen magmático se encuentran próximos a yacimientos metálicos; Así por ejemplo, la lixiviación de volcánicos ácidos por gases residuales magmáticos se presenta en el yacimiento

"Providencia" ubicado cerca al pórfido de cobre Michiquillay y en el diseminado de oro Yanacocha, en el departamento de Cajamarca. El caolín blanco del yacimiento "Providencia" contiene 63 % de caolinita aumentando su proporción a 75 % en la fracción < 2 micrones. El problema es la presencia en algunos sectores de impurezas como cristobalita u óxidos de hierro. Los caolines hidrotermales asociados con alunita se explotan como material para tallar esculturas.

Los caolines y arcillas refractarias de origen residual o sedimentario se presentan en la franja Interandina. La lixiviación más completa se presenta en los suelos formados en clima húmedo y cálido, sobre los cuales creció una vegetación intensa. Por lo general, las arcillas caoliníficas más puras se presentan debajo de los mantos de carbón. Depósitos cretáceos de arcillas refractarias en el pico de los mantos de carbón se explotan en el departamento de Junín.

Cerca de Huamachuco en el departamento de La Libertad existen numerosos mantos de caolines redepositados en la formación Cretáceo Chimú. Los caolines consisten de una mezcla de caolinitas y cuarzo con muy pocas impurezas (anatasa / óxido de titanio) que sin embargo, logran colorear algunos mantos en toda su longitud. El contenido de alúmina es superior a 25 % alcanzado a 36 %. Las fracciones de la muestra con granulometría < 2 micrones pueden contener más de 37 % de alúmina. El caolín se presenta en varios mantos paralelos con grosores que pueden alcanzar 35 m y extensiones de varios kilómetros.

## 2.3 MÉTODOS DE OBTENCIÓN DEL NANOCOMPUESTO

Nanocompuestos son materiales multifásicos en los cuales una de las fases poseen dimensiones nanométricas en por lo menos uno de los ejes geométricos de las partículas [Giannelis, 1996; LeBaron, 1999; Schmidt, 2002]. Debido a su estructura nanométrica, esa nueva clase de materiales presentan propiedades únicas, diferentes de los compuestos convencionales y de sus constituyentes, generando nuevas tecnologías y oportunidades de negocios. Dentro de los diversos tipos de nanocompuestos existentes, los nanocompuestos de polímeros y arcillas son importantes por sus propiedades mecánicas [Kojima, 1993; Vu, 2001; Joly, 2002; Arroyo, 2003; Varghese, 2004], su resistencia al calor [Gilman, 2000] y a la oxidación, transparencia óptica y biodegradabilidad. Además de eso, estos materiales presentan baja permeabilidad a gases [Kojima, 1993], lo que genera perspectivas de aplicación en neumáticos, embalajes para alimentos y para bebidas gasificadas y otros artículos poliméricos para los cuales esa propiedad es importante.

La primera demostración práctica de las ventajas de los nanocompuestos conteniendo capas de arcillas dispersas individual y uniformemente en una matriz polimérica fue realizada por científicos de la Toyota del Japón usando Nylon-6 [Usuki, 1993; Usuki, 1993; Kojima, 1988; Okada, 1993]. Ellos obtuvieron Nylon-6 a través de la polimerización intercalar de  $\epsilon$ -caprolactama, resultando en un nanocompuesto exfoliado con un brusco aumento del módulo de Young y de la tensión de ruptura, mismo con poca carga de arcilla. La incorporación de apenas 5% (en masa de arcilla) resultó en aproximadamente 70% de aumento en el módulo

y 40% de aumento en la tensión de ruptura. Cuando se usaron minerales de dimensiones en micrones, se necesita 30% de carga para conseguir el mismo aumento del modulo. Otro resultado muy importante es que el aumento del modulo y la tensión en la ruptura no provocó la baja en la resistencia al impacto, lo que normalmente sucede cuando se adiciona cargas como el carbonato de calcio, silicio o talco a termoplásticos. El mismo grupo de científicos observó que diferencias en el grado de exfoliación influyen fuertemente el modulo de Young de los materiales obtenidos [Kojima, 1993]. Se midieron la intensidad máxima (**Im**) de los picos de difracción de rayos-X y del modulo de Young en nanocompuestos preparados por intercalación *in-situ* de la e-caprolactama usando montmorillonita sódica con varios ácidos. Dependiendo del ácido utilizado para catalizar la polimerización, se observó una variación del grado de exfoliación en los nanocompuestos, siendo que el modulo de Young aumenta a medida que **Im** disminuye. La mejora de las propiedades mecánicas se atribuyó a las láminas dispersas y a su grado de dispersión.

La mayoría de los trabajos de investigación que se encuentran en la literatura sobre nanocompuesto de caucho natural emplea el método de la intercalación en solución de arcillas organofílicas. Poco se ha encontrado sobre nanocompuestos obtenidos a partir de látex y montmorillonita sódica. Wang *et al.* preparó nanocompuestos de polímeros elastoméricos a través de la coagulación del látex por adición de ácidos [Zhang, 2001; Wang, 2000; Wu, 2000]. La empresa Michelin [Feeney, 2000] posee patente de nanocompuestos para "coatings" preparados a partir de varios látex elastoméricos para la preparación de

neumáticos. Karger-Kocsis *et al.* [Varghese, 2003] estudiaron nanocompuestos de caucho natural vulcanizado, pero no dieron atención a este material. Tantatherdtam [Tantatherdtam, 2003] realizó una tesis de doctorado sobre el refuerzo del caucho natural por montmorillonita sódica, pero su tesis explota principalmente aspectos teóricos y sus resultados experimentales no originaron patentes o artículos científicos.

Existen tres métodos de preparación de nanocompuestos de arcillas [Ray, 2003], de acuerdo con el material de partida y la técnica de procesamiento:

### **2.3.1 Intercalación por fusión,**

Normalmente involucra el cisallamiento de una mezcla de polímero y arcillas. La mezcla de polímeros y arcillas, que normalmente son modificadas, se realiza a una temperatura superior al punto de fusión del polímero. Este método fue inicialmente explorado por Giannelis *et al* [Giannelis, 1996] y ofrece las siguientes ventajas: no requiere el uso de solventes orgánicos y es compatible con los procesos industriales, como la extrusión y el moldeo por inyección.

### **2.3.2 Polimerización "*in situ*",**

La arcilla es intumescida en el monómero líquido o en una solución monomérica, permitiendo que la polimerización ocurra entre las láminas de la arcilla. La polimerización se puede iniciar por calor, por radiación, por difusión del iniciador escogido, o por un catalizador fijo entre las láminas por intercambio iónico.

### 2.3.3 Intercalación por solución,

Intercalación del polímero con la arcilla en solución: se basa en un solvente en el cual el polímero es soluble o dispersable y junto con la arcilla son intumescidos. La arcilla primero es intumescida en el solvente; después el polímero se mezcla en la dispersión de la arcilla, disolviéndose o dispersándose, difundiendo sus cadenas poliméricas entre las capas de arcilla. Cuando el solvente se remueve, las estructuras intercaladas se mantienen, resultando en un nanocompuesto. Este método normalmente usa solventes orgánicos y arcillas organofílicas. En general las laminas de arcilla poseen espesores de la orden de 1nm y altísima área superficial, en consecuencia, la porción de la masa de arcilla que permanece completamente dispersa en la matriz polimérica crea una área de interacción en la interfase polímero/carga mucho mayor que en los compuestos convencionales. Dependiendo de la fuerza de interacción entre la matriz polimérica y la arcilla se pueden obtener dos tipos de nanocompuesto poliméricos.

Los **nanocompuestos intercalados** donde la inserción del polímero en la estructura de la arcilla ocurre en proporciones regulares, que resulta en un espaciamiento interlaminar homogéneo, independiente de la proporción polímero/arcilla. Las propiedades mecánicas de estos nanocompuestos se asemejan a los materiales cerámicos. En los **nanocompuestos exfoliados o deslaminados** las capas individuales de arcilla están separadas por una matriz polimérica continua. Las distancias entre pares de laminas varían mucho dependiendo de la cantidad de arcilla. Normalmente el contenido de arcilla en un nanocompuesto exfoliado es mucho menor que en un nanocompuesto intercalado.

Los nanocompuestos exfoliados a su vez se pueden clasificar de acuerdo con el orden entre las láminas: nanocompuestos exfoliados **ordenados** cuando las láminas están preferentemente dispuestas en una misma dirección o **desordenados** si las láminas están orientados al acaso. La Figura 6 muestra una ilustración esquemática de las estructuras de compuestos que pueden ser formadas por polímeros y arcillas.

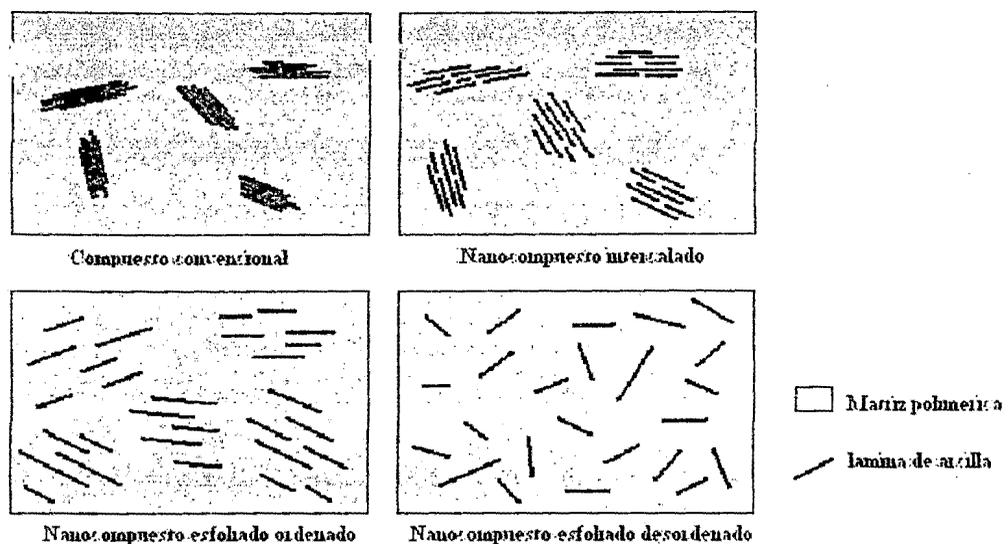


Figura 6 : Ilustración esquemática de la estructura interna de algunos nanocompuestos de polímeros/arcillas [Ray, 2003].

## 2.4 PROCESOS CONVENCIONALES DE CONVERSIÓN

En todos los procesos de conversión del látex en artículos de caucho se mantiene un adecuado sistema coloidal, hasta un determinado tiempo, tomándolo inestable para transformarse en un producto sólido. La teoría coloidal aplicada se limita a un sistema monodisperso conteniendo una fase dispersa, un tipo de agente surfactante activo y una baja fuerza iónica en la fase acuosa. Pero, los compuestos

usados en la manufactura de los artículos a partir del látex contienen 4 o más fases dispersas distintas y son completamente dispersas, con diferentes tipos de agentes surfactantes activos con una alta fuerza iónica en la fase acuosa. Estos factores dan a los compuestos de látex una baja estabilidad coloidal, pero facilitan la conversión para el estado sólido en diferentes procesos. La fabricación de artículos por inmersión a partir de látex, es un proceso de conversión predominante, se obtienen de esa forma productos tales como: guantes, globos, mangueras, mamaderas, chupones, condones, etc. Estos artículos se caracterizan por el alto grado de estiramiento, gran resistencia a la tracción hasta ruptura, y de bajos módulos, que son propiedades ideales para guantes, globos y chupones.

Durante la manufactura de estos artículos de caucho, el compuesto de látex para ser vulcanizado con azufre y calor pasa, de alguna manera, por mecanismos de inversión de fase, los cuales pueden ser clasificados: a) deshidratación, que ocurre en la inmersión y en la fabricación de adhesivos; b) coagulación iónica aplicada en la inmersión con coagulante; c) coagulación ácida aplicada en la manufactura de hilos y esponjas; d) coagulación por termosensibilización aplicada en ciertos productos de inmersión y extrusión de mangueras.

#### **2.4.1 Deshidratación**

La formación de películas por deshidratación se usa industrialmente en la producción de guantes quirúrgicos, condones, adhesivos, etc. En la inmersión directa se utiliza simplemente el látex concentrado. En este proceso se sumerge un molde seco en el compuesto de látex y lentamente se retira. Después se vulcanizan

los artículos en horno a temperaturas superiores a 100°C y por último se desmoldan. El principal cuidado de la inmersión directa es el control del espesor del depósito. Si el molde es de un material no poroso, tal como acero, vidrio o porcelana vitrificada, el depósito se controla mediante el comportamiento reológico del compuesto de látex. La Ecuación 8 describe la relación empírica del espesor del depósito de caucho ( $E$ ) en función de la  $\eta_a$  del compuesto de látex [Gorton, 1968], donde  $A$  y  $K$  son constantes. La  $\eta_a$  está relacionada con la cantidad de  $ST$  y por eso hay una relación directa entre el espesor del depósito y la cantidad de  $ST$ .

$$E = A + K \log(\eta_a) \quad (8)$$

Los juguetes para niños, artículos duros y semi-duros se fabrican por el método de derrame (*casting*), que consiste en derramar el compuesto de látex bastante espeso, cargado con caolín, carbonato de calcio o bentonita en un molde de yeso, constituido por dos módulos sobrepuestos, en cuya porción interna está reproducida en bajo relieve la figura del artículo. El mecanismo de formación del depósito involucra las siguientes etapas: a) humedecimiento de la superficie del yeso por el látex; b) gelificación por los iones de calcio que forman el yeso; c) deshidratación debido a la naturaleza porosa del molde. Está claro que el proceso de deshidratación es el predominante en la operación. La superficie del yeso es porosa y actúa como medio filtrante, entonces el suero del látex se absorbe en el yeso, causando la coagulación de las partículas y formación de la película de caucho. Pero, frecuentemente con el uso los poros del yeso se tapan, disminuyendo la tasa de depósito.

Un ejemplo del uso del proceso de deshidratación del látex es la modificación de las propiedades de los asfaltos en la construcción de pistas, por la adición de caucho, que comenzó en 1930. La adición de estas mezclas en la superficie de las pistas provoca un aumento de la durabilidad de la superficie y consecuentemente la reducción de los costos de mantenimiento [Mullins, 1971; Thompson, 1964; Thompson, 1971]. La adición de caucho modifica la fragilidad y la viscosidad de los asfaltos permaneciendo inalterable en un gran intervalo de temperatura [Mason, 1957; Mullins, 1960].

El proceso de revestimiento de alfombras e impermeabilización se realiza empapando el látex en uno de los lados del tejido. Alfombras, tapetes y tejidos impermeabilizados para proteger de las lluvias son típicos ejemplos. El problema de la filtración del látex para el otro lado del tejido es controlado por la  $\eta_a$ , cantidad de  $ST$ , cantidad de floculantes, cantidad y tipo de agente humectante, tracción del tejido, presión y ángulo de la espátula.

#### **2.4.2 Acción iónica**

Un gran aumento de la concentración de iones en el látex causa parcial o total desestabilización eliminando la doble capa eléctrica al rededor de las partículas e interfiriendo en la membrana de hidratación. Este efecto es evidente en la inmersión con coagulante. El proceso de inmersión con coagulante es utilizado en la producción de guantes, globos, catéteres, etc. En el proceso de inmersión primeramente un molde seco se sumerge en una solución coagulante, que puede ser de nitrato de calcio en agua, y después se retira lentamente. Después de un parcial secado del depósito de coagulante, el molde es sumergido lentamente en el

compuesto de látex donde ocurre la coagulación de las partículas formándose el depósito de caucho. Enseguida, el molde se retira cuidadosamente del látex y el depósito se vulcaniza en un horno. El artículo se retira del molde para las operaciones finales. El control del espesor del depósito de caucho es muy importante. Las variables que afectan el espesor del depósito de caucho son: el tiempo de inmersión o de residencia; la  $\eta_a$  del compuesto de látex y la naturaleza y concentración del coagulante. El tiempo de residencia tiene un gran efecto sobre el espesor del depósito de caucho especialmente para cortos tiempos. La  $\eta_a$  del compuesto tiene un pequeño efecto donde la tendencia es que mayores espesores se consiguen con altas  $\eta_a$  [Chirinos, 1995; Chirinos, 1998].

La Figura 7 muestra el mecanismo de formación de la película de látex por acción iónica, donde las regiones son designadas de la siguiente manera: (I) película de inmersión directa; (II) película de coagulante; (III) primer depósito con coagulante; (IV) segundo depósito con coagulante; (V) compuesto de látex. Estando el molde, empapado con el coagulante, sumergido en el látex, la región III se forma inmediatamente. Durante la permanencia del molde en el látex, la región IV se forma porque el coagulante migra de la región III para la región V, a través de la película formada en la región III. Examinando la variación del espesor del depósito de coagulante con el tiempo de permanencia se observa que hay una relación directa con la raíz cuadrada del tiempo. La variación del espesor del depósito de coagulante con el  $\log$  de la  $\eta_a$  del compuesto de látex se aproxima a una expresión

lineal, según la Ecuación 9 [Gorton, 1973], donde,  $E_c$  es el espesor del depósito de coagulante,  $t$  es el tiempo de permanencia.

$$E_c = A + Kt^{0,5} \log_{10} \eta_a \quad (9)$$

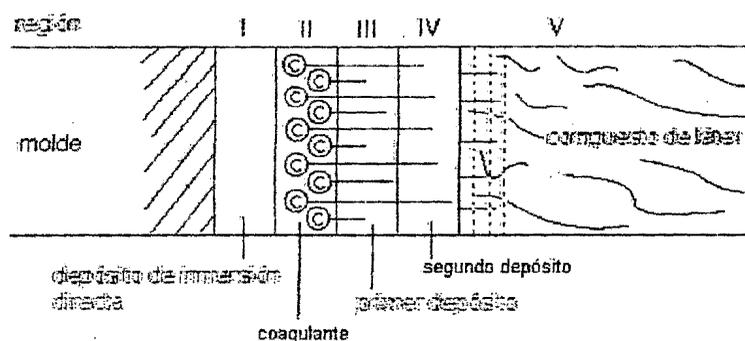


Figura 7 : Diagrama de depósito de caucho en el proceso de inmersión con coagulante [Gorton, 1973].

Es interesante observar el proceso físico involucrado, desde que el molde se sumerge en el coagulante e inmediatamente se sumerge en el compuesto de látex, formándose una película fina de coágulo de caucho en el molde (región III). El coagulante se solubiliza y pasa a través de la película antes que se forme el segundo depósito de caucho, región IV. La fase acuosa, dentro de los intersticios de la partícula en el coágulo, disuelve los iones del coagulante, los cuales pasan a través del coágulo para dentro del látex para formar más coágulo. Se forma un gradiente de concentración de iones del coagulante, el cual depende de su tasa de difusión en el látex. A medida que el coágulo aumenta en espesor la concentración de los iones del coagulante que no pasaron para el látex disminuye. Se asume que la tasa de difusión iónica del coagulante se determina por la formación del depósito

de caucho, y esta es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo de inmersión [Blackley, 1966; Gazeley, 1990; Gorton, 1973]. Este fenómeno es similar a la difusión libre de los iones en solución, de acuerdo con la segunda ley de difusión de Fick, donde la distancia media recorrida por las partículas que se difunden es la raíz cuadrada de la distancia recorrida. La cantidad de *ST* del látex es el factor principal que determina el tamaño inicial del poro del coágulo a través del cual los cationes del coagulante pasan. La disminución del tamaño del poro debido a la sinéresis y a la presencia de los agentes de afinamiento solubles en agua, tal como el carboxil celulosa, tienden a reducir la tasa de difusión.

### **2.4.3 Acción por ácidos**

Ese proceso implica la fabricación de hilos y esponjas de látex. Que consiste en la desactivación del sistema de estabilización coloidal del látex por la reducción del pH. Esta reducción puede ser rápida como en el caso de la extrusión de hilos, o puede ser lenta como en la fabricación de esponjas moldadas por el proceso de coagulación. El hilo de látex es fabricado por extrusión continua [Gorton, 1973], de un adecuado compuesto de látex, a través de tubos capilares de acero inmersos en un baño de coagulante ácido, que generalmente es el ácido acético. Como los hilos pasan a través del baño la difusión ácida pasa hasta el centro del hilo ocurriendo la total coagulación. El control del diámetro del hilo es esencial en la producción y los parámetros son los siguientes: a) la presión hidrostática aplicada en el compuesto del látex en los capilares; b) el diámetro interno de los capilares; c) la cantidad de *BS* y  $\eta_a$  del compuesto de látex y d) de la velocidad con que los cilindros remueven los hilos del baño de ácido. Estos parámetros se relacionan

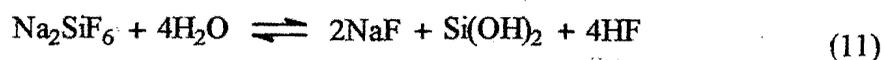
matemáticamente según la correlación empírica de la Ecuación 10, donde  $\phi$  es el diámetro del hilo seco,  $r$  es el radio del capilar,  $h$  es la presión hidrostática. Las unidades de longitud se expresan en mm y la  $\eta_a$  en mPa s.

$$\phi = Kr^{1.5} (hST / \eta_a)^{1/2} \quad (10)$$

Las esponjas moldadas a partir del látex o blendas látex-SBR son usados para producir una gran variedad de caucho poroso. El proceso involucra una fase líquida, el látex y una fase gaseosa, generalmente aire o CO<sub>2</sub>, distribuida uniformemente en toda la masa por agitación mecánica, con ayuda de un agente espumante, generalmente oleato de potasio, que forman alvéolos, normalmente esféricos, que por fijación de las partículas de caucho, por medios químicos y posterior vulcanización, dan al producto final suavidad, elasticidad y estructura de esponja que lo toma apto para la fabricación de una variedad de productos industriales. La fijación puede ser hecha por medio de dos procesos de coagulación. Uno con el auxilio de agentes coagulantes, como el fluorosilicato de sodio; y el otro que no usa agentes coagulantes, pero ocurre la fijación por la pérdida natural del agua durante el proceso. La etapa más crítica del proceso es la coagulación, donde hay destrucción de la dispersión de polímero en agua y no del aire en el látex. En el caso que hay destrucción de las dos dispersiones, la espuma se deshace ocurriendo el colapso del proceso. Así, los factores determinantes para una buena coagulación, son: el tiempo y el control del pH. La espuma de látex moldada se usa en muebles, colchones y en la industria automovilística. La espuma

de látex laminada se usa en revestimientos de tejidos para la confección de ropas íntimas.

El proceso original, patentado por Dunlop en 1929, usó el fluorosilicato de sodio como agente de coagulación de acción retardada. El método alternativo fue desarrollado en 1955 por Talalay [Talalay, 1983] y más recientemente surgieron los procesos Kaysam, Down y Crown-Rubber [Madge, 1962]. En el proceso Dunlop [Madge, 1962] la espuma de látex se genera por agitación mecánica, siendo que el agente coagulante se adiciona en la etapa final para, en seguida, derramar la espuma resultante en moldes tibios. La espuma coagula en el intervalo de 2 a 10 minutos y en seguida el molde se calienta con vapor para vulcanizar. Al final del ciclo, el molde se enfría para permitir la extracción del material esponjoso, luego en seguida se lava y seca. Cuando el fluorosilicato de sodio se adiciona a la espuma de látex, el alto valor del pH de la espuma del látex provoca una especie de hidrólisis (Ecuación 11).



La coagulación de la espuma es causada por los dos productos de la reacción de hidrólisis. La producción del ácido fluorhídrico neutraliza el amoníaco y el pH cae para 8.0 – 8.5, punto en el cual se produce la coagulación debido a la desactivación de los jabones.

El proceso Talalay [Talalay, 1983] también usa el ácido acético para producir la coagulación. En este proceso, el látex espumado se congela hasta –

30°C y se pasa gas CO<sub>2</sub> a través de la espuma, el cual origina una reducción en el pH y consecuentemente la coagulación de la espuma. La espuma se calienta para efectos de vulcanización e inmediatamente se retira del molde para secar.

En el proceso Kaysam [Madge, 1962], la coagulación se realiza por la combinación del óxido de zinc con la sal de amoníaco, que origina un termosensibilizador químico (ZOA). Este es indicado para la producción de laminados de espuma a base de látex sintético con espesores menores que 12mm. La espuma se derrama sobre el tejido, que pasa por un horno, promoviendo la coagulación y la vulcanización final del material.

El proceso Dow [Madge, 1962] es el mas reciente, que no utiliza agentes coagulantes. Asi, la espuma coagula cuando la temperatura llega al intervalo de 60-100°C, sin necesidad de coagulantes. Entonces, la coagulación ocurre debido a una resina (material co-reactivo) que enlaza las partículas, por condensación de los grupos carboxílicos, produciendo un gel. La vulcanización es simplemente una extensión de esa etapa de coagulación.

Finalmente, el proceso *Crown-rubber* [Madge, 1962] emplea lo que se denomina sistema no-gel, o sea, no hay adición al látex de cualquier sustancia con el objetivo específico de coagularlo. La coagulación ocurre durante el proceso debido a la perdida natural del agua.

#### **2.4.4 Termosensibilización**

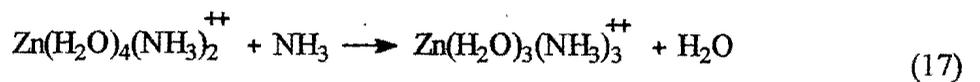
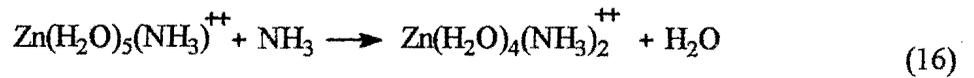
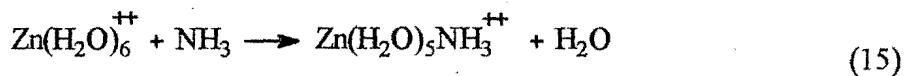
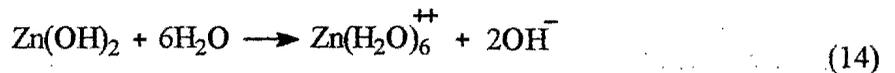
El término termosensibilización implica que el compuesto de látex sea formulado con un agente que genera rápidamente la gelificación después de

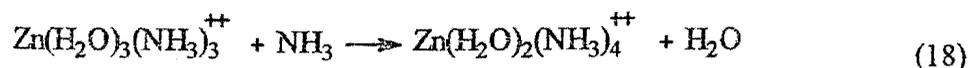
calentado. Los agentes termosensibilizantes pueden ser sales de amoníaco y óxidos metálicos (especialmente óxido de zinc), enzimas tratadas y óxido de cinc, o éter de metil polivinilo (PVME) y ciertos glicoles de polipropileno (PPG). La combinación ZOA, PVME y PPG son de uso comercial como agentes termosensibilizantes que dan diferentes tasas de deposición. En el proceso de inmersión con el sistema termosensibilizante se obtienen depósitos mayores de caucho que con la inmersión con coagulante. Pero, la utilización industrial del sistema termosensibilizador no es difundida debido a la limitada estabilidad coloidal del compuesto de látex a temperatura ambiente, por eso hay formulaciones que causan dificultades en la fabricación a gran escala. Para cualquier formulación usada la tasa de deposición se determina por la transferencia de calor del molde. Esto depende de la temperatura, y de su capacidad calorífica, del tiempo de permanencia y de la difusión térmica del compuesto del látex. Aplicando la teoría clásica de transferencia de calor, para cualquier sistema termosensibilizador, la relación entre la temperatura y el tiempo se da por la Ecuación 12, donde  $\frac{2}{\pi^{1/2}} \int \exp -\beta^2 d\beta$  es la probabilidad,  $T_s$  es la temperatura superficial del molde,  $T_0$  es la temperatura inicial del compuesto de látex y  $T$  es la temperatura en la distancia  $x$  a partir del tiempo  $t$ . Las temperaturas se expresan en °C;  $\eta$  es dado como  $0.5(\Delta t^{0.2})$ ,  $x$  es la distancia a partir de la superficie (mm), y  $\beta$  es la difusividad térmica del látex ( $\text{mm}^2/\text{s}$ ).

$$\frac{T - T_s}{T_0 - T_s} = \frac{2T_0}{\pi^2} \int_0^{\infty} \exp(-\beta^2) d\beta \quad (12)$$

El tiempo requerido para que un punto llegue a una cierta temperatura depende del cuadrado de la distancia a partir de la interfase. Se asume que el sistema es homogéneo, el espesor del depósito obtenido es proporcional al gradiente de temperatura entre la superficie del molde y del compuesto de látex.

El mecanismo de termosensibilización utilizando el sistema ZOA considera que la fase acuosa del látex concentrado normalmente contiene amoníaco libre, hidróxido de amoníaco y sales de amoníaco en concentraciones tal que sea capaz de disolver el ZnO formando complejos de amoníaco (Reacciones 13-18).





En estos complejos el número de grupos de  $\text{NH}_3$  enlazados al  $\text{Zn}$  varía de 1 a 4 y están en equilibrio con el ión de  $\text{Zn}$  no amoniacal. Sobre las condiciones encontradas en el látex la formación del complejo tetra-amino es preferencial, pero la desestabilización del látex se origina principalmente por los iones del complejo de  $\text{Zn}$  con menor número de grupo  $\text{NH}_3$  [Blackley, 1982; McRoberts, 1954].

El sistema de termosensibilizador basado en el PVME y en el PPG considera la relación del efecto combinado de la superficie activa con el efecto de la no-solubilidad con la temperatura. Cuando el agente sensibilizador se adiciona al látex tiene suficiente superficie activa para ser adsorbido en la superficie de la partícula. Cuando se alcanza la temperatura, al introducir el molde caliente, la hidratación del sensibilizador se pierde y entonces precipita, desestabilizando el látex. El  $\text{ZnO}$  puede precipitar los jabones aniónicos formados que impiden que el PVME y el PPG sean adsorbidos sobre la superficie de la partícula. En la termosensibilización por PVME puede ocurrir la pérdida de la estabilización de las moléculas adsorbidas de PVME, debido a su deshidratación que ocurre arriba de la temperatura de saturación con la formación o no de un enlace interpartícula de moléculas de PVME [Sivagurunathan, 1985].

# CAPÍTULO 3

## MATERIALES Y MÉTODOS

Para la ejecución de este trabajo se realizaron algunos ensayos en el Instituto de Investigaciones Tecnológicas (IPT), localizado en la ciudad universitaria de la Universidad de San Paulo – Brasil. En este ítem se describen, las materias primas y la metodología utilizada para la obtención de nanocompuestos de caucho natural reforzado con arcilla montmorillonita sódica, la evaluación de las propiedades mecánicas y la caracterización del nanocompuesto obtenido.

### 3.1 LATEX DE CAUCHO NATURAL

En este trabajo se utilizó látex de caucho natural concentrado por centrifugación a aproximadamente 60% del tipo alta concentración de amoníaco (HA, 0.7%), proveniente de las seringueras del Planalto Central del Brasil. Donado por la Empresa Riobor, la muestra usada es una mezcla extraída de los clones de la seringuera RRIM 600, PB 235, GT-I, IAN 873 y PR 255. Se caracterizó el látex según la norma ASTM D 1076-09.01. Contiene,  $(61.7 \pm 0.1)\%$  de sólidos totales y 58.97% de caucho seco, siendo el pH de 10.08 medido a la temperatura ambiente y la densidad de la mezcla fue 0.98 gr/cc, determinada según la norma ASTM 1076-09.01.

### 3.2 ARCILLA MONTMORILLONITA

La arcilla utilizada fue la montmorillonita-sódica, conocida comercialmente como cloisite- $\text{Na}^+$  donada por la empresa *Southern Clay Products*. se utilizó el lote 20000331xa-001 que se presenta en la forma de polvo muy fino, de coloración levemente amarillenta debido a la presencia de hierro. Esta arcilla posee capacidad de intercambio iónico de 92.6 meq/100gr, determinada por el propio fabricante.

### 3.3 METODOLOGIA PARA LA OBTENCIÓN DEL NANOCOMPUESTO

Para obtener el nanocompuesto se escogió el proceso de la intercalación en solución debido que es el más sencillo, necesita menor energía y porque los sistemas poliméricos tipo látex son muy versátiles y pueden ser utilizados directamente en la forma coloidal o, después de la desestabilización química de la dispersión coloidal, se obtiene el caucho sólido después de una controlada operación de secado. Esta metodología está constituida de cuatro etapas principales: la dispersión de la arcilla en agua para su debida exfoliación en las siguientes condiciones: rotación de 100-2000rpm, concentración de la arcilla inferior de 8% y tiempo para agitación y mezcla de 60 minutos, aproximadamente; la homogenización de la suspensión obtenida por la mezcla de la dispersión de arcilla totalmente exfoliada con el látex en las condiciones de baja agitación durante 30-60 minutos; la coacervación de la suspensión y por último el secado de las membranas obtenidas. Estas operaciones se muestran en el diagrama de flujo de la Figura 8.

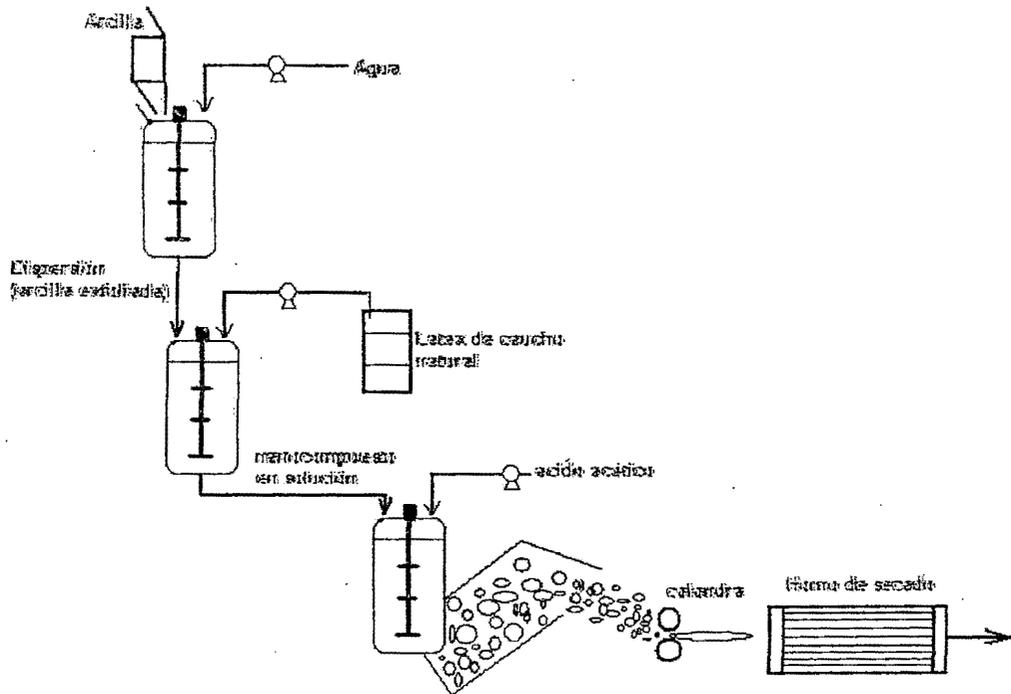


Figura 8 – Diagrama de flujo de las operaciones para la obtención del nanocompuesto de caucho reforzado. Fuente: propia.

Se utilizó una planificación factorial completa ( $2^3$ ) para la ejecución de los experimentos [Box *et. al.*, 1978] y verificar la influencia de la concentración de arcilla, del equipo dispersor utilizado y de la temperatura del secado, sobre las propiedades del nanocompuesto. Se prepararon así 8 muestras, identificadas por números, en la condiciones descritas en la Tabla 4. La carga de arcilla se expresa en phr (*per hundred rubber*) que es la razón entre la masa de arcilla por 100 de caucho. Así 5 phr corresponde a 4.8% y 30phr corresponde a 23.1% en masa de arcilla por el del nanocompuesto. Las cantidades de agua desionizada utilizada en la preparación de las muestras se calcularon a partir de la ecuación 21:

$$M_{\text{arcilla}} / (M_{\text{arcilla}} + M_{\text{agua}} + M_{\text{látex}}) = 0.0075 \quad (21)$$

Se adoptó este criterio para controlar mejor la cantidad de agua en la mezcla según la cantidad de arcilla, aunque se usen látex con diferentes concentraciones de sólidos totales. Utilizando este control no ocurre la coacervación del látex, ya que en estas condiciones la arcilla está totalmente intumescida con exceso de agua.

Tabla 4: Condiciones de preparación y cantidades de reactivos utilizadas en las muestras de la planificación factorial.

Muestra	Condiciones de preparación			Cantidades utilizadas		
	Temperatura (°C)	Dispensador	Carga de arcilla (phr)	Agua deionizada (g)	látex (g)	Arcilla (g)
1	50	Cowles	5	380.6	123.5	3.8
2	70	Cowles	5	380.6	123.5	3.8
3	50	Magnético	5	380.6	123.5	3.8
4	70	Magnético	5	380.6	123.5	3.8
5	50	Cowles	30	585.8	24.9	4.6
6	70	Cowles	30	585.8	24.9	4.6
7	50	Magnético	30	585.8	24.9	4.6
8	70	Magnético	30	585.8	24.9	4.6

Fuente: propia.

La Figura 9 muestra una forma simple de visualizar las variables utilizadas en la preparación de las muestras.

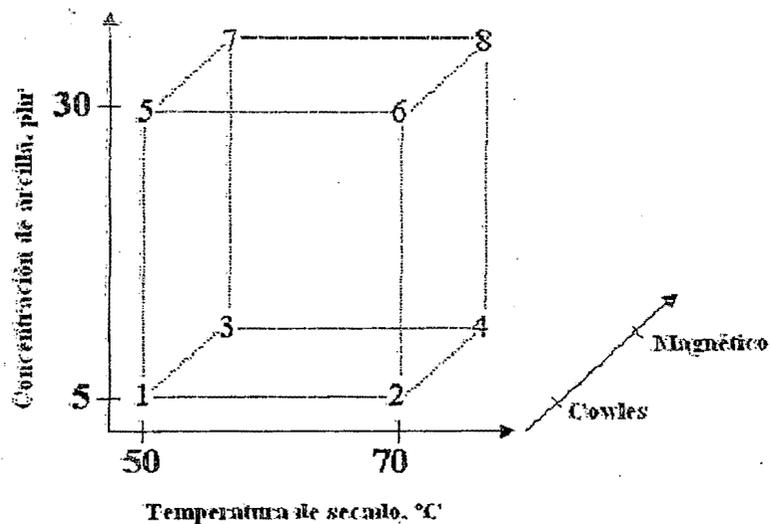


Figura 9 : Condiciones de preparación de las muestras en la planificación factorial.  
Fuente: propia.

Las muestras se prepararon de la siguiente forma: en las muestras 3, 4, 7 y 8 se utilizó un agitador magnético durante 30 minutos para dispersar la arcilla en el agua y luego se adicionó el látex, manteniendo la agitación durante 5 minutos mas. Ya para las muestras 1, 2, 5 y 6 se usó el dispersor Cowles en la rotación de 2,500 rpm durante 1 minuto para dispersar la arcilla y 500rpm para homogenizar el látex. Con la finalidad de retirar rápidamente gran parte del agua de la mezcla se utilizó un retro-evaporador a 60°C con presión reducida de 100mmHg. Evaporándose en torno de 300ml de agua de las muestras de 30phr de arcilla y 50mL de las muestras de 5phr. La roto-evaporación también sirvió para retirar las burbujas de aire formadas durante la etapa de agitación. Parte de la mezcla resultante se utilizó para llenar un pequeño recipiente de vidrio y el restante de la mezcla se colocó en unas cubetas de acrílico los recipientes se forraron con laminas de polietileno de baja densidad para evitar la adhesión del látex en los recipientes. Luego fueron colocadas en la estufa a temperaturas indicadas en la

Tabla 4 hasta secarlo completamente que fue a un intervalo de 24 – 48 horas, dependiendo del espesor de la muestra. Para verificar si la rotoevaporación influye en el material se preparó la muestra nº5 nuevamente pero sin pasar por la etapa de la rotoevaporación.

### 3.3.1 Concentración de sólidos totales

Es un método analítico de caracterización del látex, según la norma ASTM D 1076-79. Se pesa el látex en pesa filtro previamente tarada, y en seguida se coloca en una estufa a  $100 \pm 2^{\circ}\text{C}$  durante 2 horas. Después de este intervalo, el pesa filtro se coloca en un desecador hasta llegar a la temperatura ambiente, y después se pesa. Se repite la operación hasta masa constante. Para el cálculo del porcentaje de *ST* se utiliza la Ecuación 19.

$$ST = \frac{M_{\text{seca}}}{M_{\text{muestra}}} \times 100 \quad (19)$$

### 3.3.2 Concentración de caucho seco

Es otro método analítico de caracterización del látex, según la norma ASTM 1076-79. En un bécquer previamente tarada, conteniendo cerca de 10g de látex se adicionó 15ml de agua desionizada para llegar a una cantidad de *ST* de aproximadamente 25%. En seguida, se coloca una solución de ácido acético a 2%, sobre agitación lenta y constante, hasta la completa coagulación del látex. El bécquer se coloca en un baño termostatzado a  $70^{\circ}\text{C}$  donde permaneció en reposo por 15 minutos. Posteriormente se lava el coágulo en agua corriente y calandrado varias veces hasta llegar a un espesor menor de 3mm. La película obtenida se seca

en una estufa a  $70 \pm 2$  °C durante 16 horas y posteriormente se enfría en un desecador para luego ser pesado. El porcentaje de la concentración de *BS* se calculó según la Ecuación 20.

$$BS = \frac{M_{\text{coagulo}}}{A_{\text{-muestra}}} \times 100 \quad (20)$$

### 3.3.3 Comportamiento reológico

Las medidas de la  $\eta$  dinámica se realizaron utilizando el viscosímetro Brookfield sincrono-eléctrico, modelo LVF, según la norma ASTM D 1076-79, que se fundamenta según el sistema de cilindros concéntricos. La temperatura de las muestras se mantuvieron constantes a  $25 \pm 0.1$ °C con la ayuda de un baño termostatisado de la Brookfield EX 100 conectado a un pequeño adaptador. El adaptador que consiste de una camisa de calentamiento está provisto de un porta muestra cilíndrico, que requiere pequeñas cantidades de muestra, de la orden de 6ml, y diseñado para ser utilizado con el spindle n° 18. El valor de la  $\eta$  registrada fue la media de tres lecturas, siendo que cada lectura se realizó pasando los 30s de rotación del spindle y con un intervalo de 10s parado el spindle (motor desconectado). Se modifica la velocidad de rotación del spindle de 0.3, 0.6, 1.5, 3, 6, 12, 30 y 60rpm. Se registra la  $\eta$  dinámica en cPs y la  $\tau$  en Pa directamente del reloj digital del viscosímetro.

### **3.3.3.1 Efecto de la dilución**

Alícuotas (250mL) de nanocompuesto de látex se mezclaron en cantidades de : 0%, 4%, 8%,..., 60%, en volumen, de agua desionizada, que son los porcentajes de dilución para cada una de las 10 condiciones experimentales. Durante la dilución de las muestras se utilizó un agitador mecánico, para homogenizarlas, y se dejó reposando durante 120 minutos para evitar que las burbujas de aire, formadas durante la agitación, interfiera en la lectura de la  $\eta$  que se midió en cPs utilizando el spindle n° 01, la velocidad del spindle se mantuvo constante en 30rpm.

### **3.3.3.2 Efecto de la concentración de la arcilla**

En el proceso de obtención del nanocompuesto con látex de caucho natural se observó que ocurre un estado de desestabilización coloidal irreversible del látex después que se adiciona la arcilla, aumentando también su  $\eta_a$  con el tipo y concentración de la arcilla. Este estado de desestabilización fue estudiado en función de sus propiedades reológicas con la finalidad de controlar mejor el proceso de obtención del nanocompuesto.

### **3.3.3.3 Efecto de la concentración del KOH**

Para estudiar el efecto de la concentración del KOH sobre la  $\eta_a$  del nanocompuesto de látex, se preparó una solución a 10% de KOH. Las muestras de látex se prepararon de la siguiente manera: a 100ml de nanocompuesto látex se adicionaron alícuotas de la solución de KOH. El intervalo de concentración

estudiado fue de 0% hasta 2.5% en volumen, con una variación de 0.25%. Las muestras se homogenizaron mediante agitación mecánica, y en seguida se dejaron en reposo durante 24h antes de la medida de  $\eta$ . Las medidas se realizaron utilizando el spindle nº18 en todas las velocidades de rotación.

#### **3.3.3.4 Efecto de la concentración de caucho seco y de la temperatura**

Para estudiar el efecto de la concentración de caucho seco y de la temperatura sobre la  $\eta_a$  del nanocompuesto de látex, se prepararon muestras de la mezcla de nanocompuesto-agua en concentraciones de 60.4; 54.4; 50.3; 46.3; 40.3 y 34.2% de *BS* y analizadas según el ítem 3.3.2. Se utilizó el spindle nº 18 en todas las velocidades, y la temperatura de la muestra se varió de 25°C hasta 65°C, a una razón de 5°C cada 20 minutos, con el baño termostatisado de la Brookfield EX 100.

#### **3.3.4 Preparación de las membranas**

Las membranas de caucho de 2mm de espesor, aproximadamente, se obtuvieron por el método del derrame. Se derramó nanocompuesto de látex en una placa de vidrio (12cm x 12cm x 0.4cm), debidamente limpios y secos, dejados sobre superficies niveladas. La coacervación, que consiste en la unión de las partículas de caucho dando origen a un sólido, ocurrió a la temperatura ambiente.

El tiempo de la coacervación fue de 72h que depende de los siguientes factores: del espesor de la membrana; de la temperatura y de la humedad del medio ambiente. La membrana del nanocompuesto de caucho, suficientemente consistente para poder ser retirada de la placa de vidrio, se sumergió en un baño

termostatisado para lixiviación húmeda a 70°C por 24h, con la finalidad de retirar las sustancias solubles en agua. Las membranas de nanocompuesto de caucho se secaron a la temperatura ambiente. Inmediatamente se pasó talco en la superficie para evitar que se adhieran entre ellas y colocadas en una estufa con circulación interna de aire para lixiviación seca a 70°C por 2h. Las membranas se retiraron de la estufa, enfriadas hasta la temperatura ambiente en un desecador y cortadas en cuerpos de prueba (*CP*) para realización de los ensayos de resistencia a la tracción hasta ruptura.

### 3.3.5 Ensayos de tracción

Las propiedades mecánicas más importantes que caracterizan a los compuestos elastoméricos son: la resistencia a la tracción en la ruptura (*RT*), módulo a 500% (*M*), deformación permanente (*DP*) y suavidad. La *RT* y el *M* muestran el grado de reticulación del caucho y la *DP* y la suavidad muestran las propiedades plásticas del caucho, las cuales disminuyen con el aumento del grado de reticulación.

Estos ensayos consisten básicamente en someter la muestra a una deformación a velocidad constante. A medida que esto ocurre, una célula de carga mide la fuerza que está siendo aplicada a las garras que sujetan la muestra. La tensiones ( $\sigma$ ) en cualquier región se calculan a través de la razón entre la carga (o fuerza, *F*) aplicada y el área transversal del cuerpo de prueba (*A<sub>0</sub>*). La tensión es nominal cuando el área es la inicial.

$$\sigma_{\text{nominal}} = F / A_0 \quad (22)$$

La deformación ( $\epsilon$ ) se calcula a través de la siguiente relación:

$$\epsilon = 100.(L-L_0)/L_0 \quad (23)$$

donde  $L$  es la longitud de la región útil del cuerpo de prueba en el instante que es medida la deformación y  $L_0$  es la longitud inicial de la región útil (distancia entre las garras).

Los ensayos de tracción se realizaron en un dinamómetro EMIC DL2000, modelo LRX con velocidad de 200 mm/minuto, celda de carga de 500N (0.5% de precisión), controlado por un microprocesador con una interfase para computador y salida analógica. Los ensayos se realizaron según la norma ASTM D 412-80.

Los *CP* se confeccionaron a partir de las membranas del nanocompuesto, usando cuchillos de corte tipo S2, conforme la norma DIN 53504-1994. Se midieron los espesores de cada *CP*, con un micrómetro (0.01mm), en tres puntos de la sección de prueba, según la norma, y se calculó la media de las tres medidas con un coeficiente de variación máximo de 2.9%. Se seleccionaron solamente 3 *CP* de cada condición experimental con el siguiente criterio: a) observación visual, eliminando los *CP* que presentan irregularidad; b) coeficiente de variación en el espesor, se seleccionaron los que presentaron los menores valores.

Antes de los ensayos de *RT* los *CP* seleccionados fueron acondicionados a  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  y humedad relativa de 50% durante 24h según recomienda la norma ASTM D 1349-78.

### 3.3.6 Ensayos de caracterización de la membrana del nanocompuesto

**Difractometría de rayos X (XRD):** este método consiste en la incidencia de un flujo de rayos X, de una cierta longitud de onda  $\lambda$ , sobre la muestra. Este es difractado por los planos cristalográficos  $d_{hkl}$  de la muestra en diversos ángulos  $2\theta$  satisfaciendo la ecuación de Bragg.

$$\lambda = 2 d_{hkl} \text{sen}\theta \quad (24)$$

El análisis de XRD es muy importante ya que se medirá la distancia media entre las laminas de la arcilla en los nanocompuestos, que se detecta por los difractómetros de rayos X en un ángulo bajo. Los difractogramas de arcilla se obtendrán por el método del polvo en el cual se compacta el polvo de arcilla en un porta muestra, y por sedimentación donde una dispersión acuosa de arcilla (1:1000 en masa) se seca sobre una superficie plana y el análisis se realiza en el film que se formó. Se utilizó el equipo Shimadzu XRD-6000 con radiación  $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ , 40kV y 30mA con el paso de  $0.5^\circ/\text{min}$ .

**Microscopía Electrónica de Barrido (SEM):** esta técnica es fundamental por las interacciones de los electrones con la masa, y los diversos fenómenos que resultan de esa interacción. La formación de las imágenes del microscopio electrónico de barrido ocurre de la siguiente manera: una fuente de electrones (1-30 keV) se focaliza y es barrido sobre la muestra que debe ser conductora o revestida por un fino film conductor de Au, Pd, Pt, C. La irradiación con electrones provoca la emisión de electrones secundarios, retro-esparcimiento de electrones, emisión de rayos X, además de otros fenómenos. Los electrones secundarios (formados de las

imágenes más comunes) se detectan produciendo una señal eléctrica que se usa para formar la imagen. Así, un punto con capacidad de emisión de electrones secundarios ira aparecer brillante, ya los puntos con menor capacidad de emisión será mas oscuro. La mayor capacidad de emisión y detección de electrones secundarios es, en general, observada en los puntos más altos de la muestra (mas expuesto al flujo y al detector). El equipo utilizado será el JEOL modelo JSM-6360 LV para analizar una región de fractura del film de arcilla obtenido por sedimentación y secado. Así una muestra de arcilla se pulveriza sobre una cinta de carbono fijada sobre el porta muestra para el análisis de microscopia electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM). Se utiliza el equipo con fuente de electrones por emisión de campo JEOL modelo JSM-6340 F. Las muestras serán previamente metalizadas con carbono por evaporación y con Au/Pd. Las imágenes fueron analizadas a través del *Software Image Pro Plus*, versión 4.0.

**Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM):** En el microscopio electrónico de transmisión [Willians, 1996] las imagines se forman haciendo incidir un flujo de electrones sobre la muestra, recogiendo y focalizando los electrones transmitidos por la muestra, que son los formadores de la imagen. El poder de ampliación y resolución de la TEM son altos lo suficiente para distinguir las placas de arcilla en el polímero, complementando con los resultados de difracción de rayos X.

Para este trabajo se utilizó el microscopio Carl Zeiss modelo CEM 902 en 80keV. La arcilla se preparó por dispersión en etanol y secado sobre una malla de cobre cubierta con el film de parlódio y de una fina película de carbono amorfo. Las muestras de nanocompuestos se cortaron en sentido perpendicular al plano del

secado, con espesor nominal de 60nm, a -120°C utilizándose de un ultramicrotomo Reichert Ultracut modelo FC 4E con cuchillo de diamante. Las imágenes obtenidas fueron tratadas y analizadas por el *Software Analysis*.

**Microtomografía:** En la microtomografía de rayos X, un flujo de rayos X choca en el detector después de atravesar la muestra. El contraste de las imágenes se forma debido a la variación de absorción de rayos X en diferentes dominios de la muestra, lo que es función de su composición (densidad y masa atómica). La muestra se gira mientras varias imágenes se capturan. Las imágenes se analizan y se reconstruyen con un software que permite obtener informaciones sobre la composición de secciones transversales de la muestra o reconstruir la muestra tridimensionalmente. A través de la tomografía es posible observar la estructura sin cortar o realizar cualquier modificación en la muestra.

Se utilizó el tomógrafo Skyscan, modelo 1074 micro-CT scanner, con radiación de rayos X a 40keV y 1,000  $\mu$ A con imágenes capturadas a cada 0.9° durante 0.54s, en un total de 180°. Se utilizó los *Softwares Skyscan 1074*, versión 2.1 y *3D-creator*, versión 2.2g

**Termogravimetría (TG):** La termogravimetría es la técnica en la cual se registra el cambio de masa de una sustancia en función de la temperatura o tiempo. El instrumento básico requerido para el análisis termogravimétrico es una balanza de precisión con un horno programado para aumentar la temperatura linealmente con el tiempo. Normalmente los equipos permiten el control de la atmósfera en la cual el análisis se realiza. Se realizaron los ensayos termogravimétricos (TG) en el equipo

TA *Instruments* modelo 2950 utilizando una tasa de calentamiento de 10°C/min en atmósfera oxidante de aire sintético.

**Ensayos de sorción:** Los ensayos de sorción son normalmente utilizados para evaluar la resistencia del polímero a determinado solvente y la densidad de enlaces cruzadas formadas en el polímero. Para los ensayos de intumescimiento, las muestras se cortaron en cuadrado con 1cm de lado y cerca de 0.5mm de espesor, sus espesores se midieron con un micrómetro vertical. La masa inicial de las muestras se determinaron antes de la inmersión con xileno. Después de la inmersión, la muestra fue periódicamente retirada del frasco, removiendo el exceso de solvente de su superficie, e inmediatamente se pesa. El aumento de la masa a cada instante se calculó a partir de las masas medidas conforme la ecuación 24:

$$\text{Aumento de masa} = 100.(m_x - m_i) / m_i \quad (24)$$

donde  $m_i$  es la masa inicial del compuesto y  $m_x$  es la masa medida después de un tiempo  $x$  de inmersión en xileno.

$V_s$ , volumen de material intumescido, se calculó a partir de  $m_i$ , de la  $m_x$  y de las densidades del solvente, arcilla y caucho utilizando la ecuación 25. Considerando que el método de intumescimiento ocurre sin cambio de volumen total del sistema:

$$V_s = m_i / \rho_{\text{polímero}} + (m_x - m_i) / \rho_{\text{xileno}} \quad (25)$$

Se utilizó la balanza analítica Denver modelo AA-200DS.

**Reometría de torque:** El reómetro de torque Haake Rheocord 90, utilizado en este trabajo, está constituido por dos rotores insertados en una cámara mezcladora. Los rotores giran a una velocidad constante estipulada por el usuario y midiéndose el torque necesario para mantener esa velocidad. Las medidas pueden hacerse isométricamente o sobre una graduación programada de temperaturas. La reometría de torque es útil para estudiar las propiedades de los materiales poliméricos como: temperatura y viscosidad de procesamiento, estabilidad del polímero fundido y temperatura de reticulación. El reómetro de torque tiene un alto poder de cisallamiento y en este trabajo se utilizó para verificar si los nanocompuestos son posibles de procesamiento.

Se utilizó un mezclador interno de dos rotores que giran en sentido contrario de 50rpm acoplados al reómetro con tasa de calentamiento de 10°C/min. Las muestras 1, 2, 3, y 4 (con 5phr de arcilla) se dividieron finamente, mezcladas y sometidas al análisis. Separadamente, lo mismo se hizo con las muestras 5, 6, 7 y 8 (con 30phr de arcilla).

# CAPÍTULO 4

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en las diversas etapas de este trabajo, así como su discusión. Se analizaron los resultados del estudio reológico del nanocompuesto de látex; se analizaron los efectos de los reactivos químicos sobre el comportamiento viscosimétrico del nanocompuesto; se monitoreó el efecto de desestabilización irreversible del nanocompuesto; se correlacionó, mediante modelos matemáticos su  $\eta_a$  con la cantidad de *BS* y la temperatura.

### 4.1 CARACTERIZACIÓN DEL LATEX

El látex de caucho natural, utilizado como materia prima para la obtención del nanocompuesto de caucho natural reforzado con arcilla, fue del tipo HA. Se utilizó el látex brasileño, proveniente de las seringueras del Planalto Central del Brasil, para los ensayos de laboratorio y para la obtención del nanocompuesto se utilizó el látex importado de la Malasia. Los resultados de la caracterización de los látices utilizados se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5 – Caracterización de los látices.

	<i>ST (%)</i>	<i>BS (%)</i>
Látex del Brasil	$61.76 \pm 0.39$	$60.44 \pm 0.71$
Látex importado	$61.40 \pm 0.27$	$60.00 \pm 0.15$

Fuente: propia.

#### 4.2 CARACTERIZACIÓN DE LA ARCILLA

Se analizó por XRD la arcilla Cloisite Na<sup>+</sup> por el método del polvo y por el método de la sedimentación con la finalidad de medir el espacio libre entre las láminas y verificar los padrones de difracción de rayos X. Los difractogramas se muestran en la Figura 10.

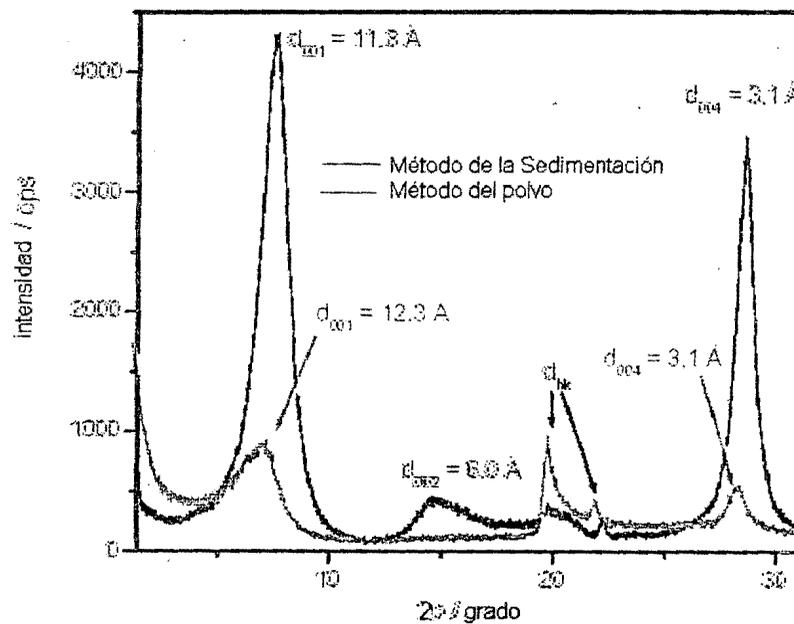


Figura 10 : Difractogramas de rayos X de la arcilla Cloisite-Na<sup>+</sup> obtenido por el método del polvo y por el método de la sedimentación. Fuente: propia.

Los picos observados en los difractogramas de la Figura 10 fueron atribuidos según la referencia [Moore, 1997] ellos muestran principalmente reflejos libres en los planos  $00l$  y las bandas bidimensionales de difracción  $hk$ . En los picos observados la intensidad depende del espesor de la muestra, de la orientación de las capas de arcilla, entre otros factores. El espacio libre depende de la naturaleza de las especies interlaminares y de los grados de hidratación.

Las bandas bidimensionales  $hk$  aparecen en la mayoría de las esmectitas. La banda de  $19-24^\circ$  es referente a la superposición de reflejos  $20l$  y  $11l$ . La formación de esas bandas ocurre debido al desorden entre las capas de arcilla, estando la red cristalina de una capa angulada en relación a la próxima, la intensidad máxima de las bandas no coinciden necesariamente con el  $d$  de un reflejo específico, no permitiendo una medida de  $d$ . Ese tipo de desorden se acostumbra que ocurra en arcillas y se discute en detalle en la referencia [Moore, 1997].

Se observa en los difractogramas de la Figura 10, que la arcilla presentó un pico mas intenso ( $d_{001}$ ) equivalente a las distancias de 1.18 y de 1.23 nm para el método de la sedimentación y del polvo respectivamente. Esta distancia se refiere al espacio libre entre las láminas de la arcilla. Las muestras preparadas por los dos métodos presentan picos de difracción en posiciones próximas, aun así presentan diferencias en sus intensidades, debido a los diferentes grados de orientación laminar, siendo que la muestra preparada por sedimentación presentó una orientación preferentemente en los planos  $00l$ , con picos  $00l$  intensos y bandas  $hk$  suprimidas. Por otro lado, las muestras preparadas por el método del polvo

presentaron picos 00 $l$  de menor intensidad y bandas  $hk$  definidas debido a la orientación aleatoria de las láminas. Los reflejos 003 coinciden con la banda  $hk$ .

La orientación preferencial de las láminas se pueden observar en las micrografías de barrido de una región de fractura del film preparado por sedimentación, mostrado en la Figura 11.

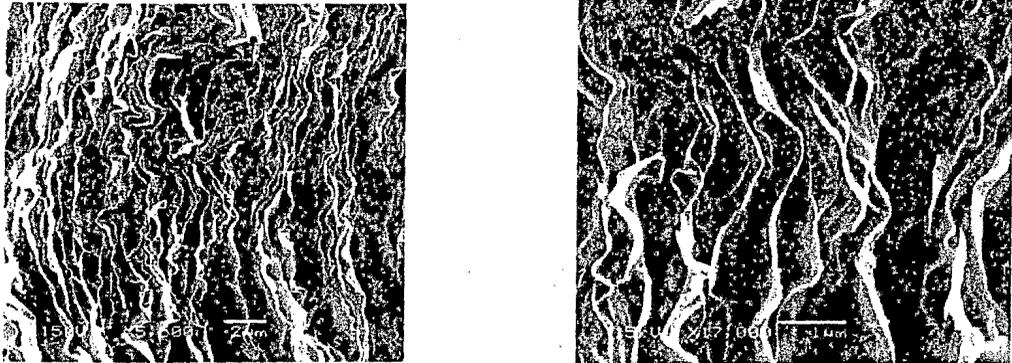


Figura 11 : Morfología de las láminas de arcilla mostrada por SEM. Fuente: propia.

Es posible mostrar en la Figura 11 varias hojas de arcilla posicionadas casi paralelamente una a las otras. Se realizaron barridos de líneas para medir el espacio libre entre las capas, encontrando el valor medio de 500nm, encontrándose varios vacíos entre las capas, lo que explica la baja densidad aparente de la arcilla sedimentada. Los barridos de línea no se refieren a capas individuales. Se observa también que esas capas poseen gran plasticidad y que sufrirán deformaciones durante la fractura.

La Figura 12 muestra imágenes de campo claro obtenidas por TEM, donde es posible observar la morfología laminar de las partículas de arcilla.

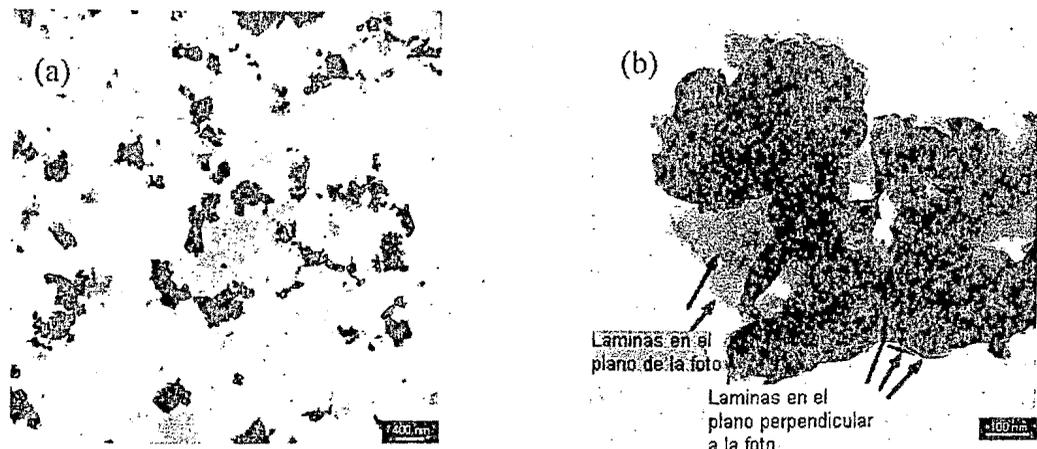


Figura 12 : Imagen de campo claro obtenida por microscopía electrónica de transmisión mostrando la morfología laminar de la arcilla. Fuente: propia.

Las tomas a y b de la Figura 12 muestran como las partículas están formadas por aglomerados de capas muy finas, compuestas de algunas láminas, siendo la mayoría de las capas orientadas paralelamente al plano de la imagen, pero también se observa algunas orientadas perpendicularmente de los aglomerados en la toma "a", encontrándose la medida de 365nm con un desvío estándar de 340nm. El alto desvío estándar muestra la gran variación de tamaño en esa imagen, con partículas desde 28nm hasta 970nm. Se observó en el microscopio, partículas todavía mayores, con contraste mayor para fotografía.

La Figura 13 es una micrografía FESEM que muestra la arcilla Cloisite- $\text{Na}^+$ , sin ningún tratamiento, pulverizada sobre una lámina de carbono.

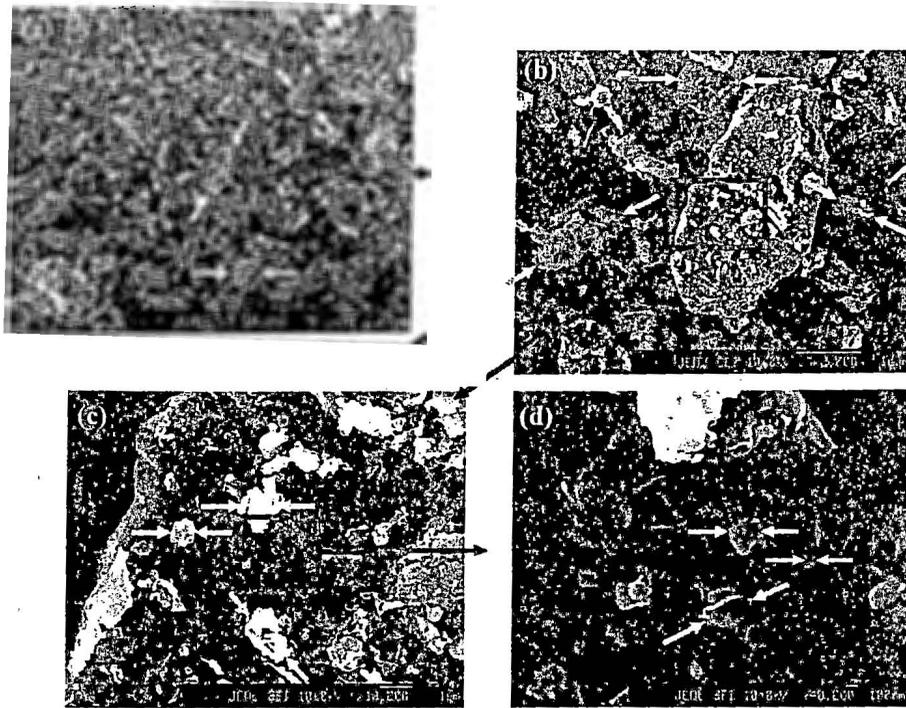


Figura 13 : micrografías de barrido por emisión de campo de la arcilla pulverizada sobre una lámina de carbono. Los cuadrados y las flechas rojas indican regiones ampliadas y las flechas amarillas indican distancias medidas en esas imágenes.

Fuente: propia.

Se observa la enorme distribución de tamaño de las partículas de arcilla. Con la muestra pulverizada sobre la lámina carbono no es posible observar la morfología ni la orientación de las láminas de la arcilla. Es posible ver apenas aglomeraciones de tamaños muy irregulares. Se realizaron medidas manuales en esas imágenes para determinar la extensión máxima de las partículas en varios campos. Se encontraron en el campo mayor (a) aglomeraciones de partículas de tamaño medio de  $(30 \pm 9) \mu\text{m}$ , se ampliaron esas aglomeraciones en el campo (b). En (b) se midieron las aglomeraciones de partículas alrededor del aglomerado principal, con tamaño medio de  $(7 \pm 3) \mu\text{m}$ . Se puede encontrar en (c), que es una

ampliación de (b), un grupo de partículas de  $(1.1\pm 0.3)$   $\mu\text{m}$  sobre la partícula mayor. Se observa todavía en el campo más ampliado (d) partículas de  $200\pm 100$  nm aparentemente incrustadas en la partícula mayor. Ejemplos de las partículas que fueron medidas y de que extensiones fueron tomadas están indicadas por las flechas amarillas.

El hecho de que las medidas realizadas en las imágenes de SEM y TEM hayan sido realizadas apenas en dichos campos, ellas no representan el total de la muestra, no permitiendo un análisis estadística del tamaño de partículas. Pero, por otro lado estos son datos informativos para dar una idea de la gran distribución de tamaño de los aglomerados de partículas.

#### **4.3 ESTRUCTURA DE LOS NANOCOMPUESTOS**

Las muestras obtenidas en la planificación factorial se presentan en la forma de placas de cerca de 2mm de espesor, translucidas, aparentemente homogéneas, siendo que algunas muestras presentan rupturas macroscópicas formadas durante el secado. Las muestras de 10x20cm se fotografiaron y sus imágenes se muestran en la Figura 14.

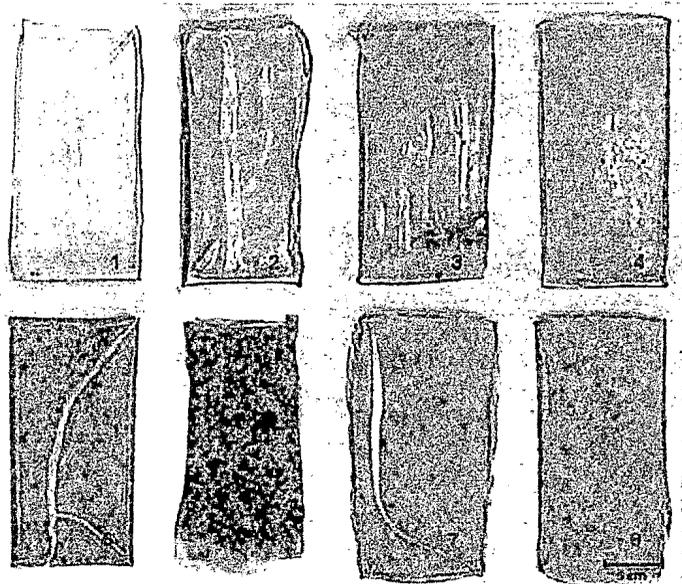


Figura 14 : Fotografía de las muestras obtenidas en el plano factorial. Fuente: propia.

El hecho que esas placas sean translúcidas y que tengan transparencia indica que la arcilla esta dispersa nanométricamente, formando nanocompuestos, pues la presencia de aglomerados micrométricos causaría la reflexión de la luz, resultando en opacidad al material. Las muestras 5 y 5N se sometieron a análisis microtomográficas para verificar la influencia de la roto evaporación en la estructura de las muestras.

La Figura 15 son imágenes reconstruidas en el computador de secciones transversas de esas muestras.

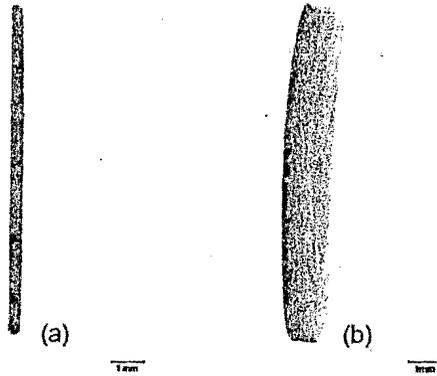


Figura 15 : Microtomografía de secciones transversales de : (a) muestra 5, (b) muestra 5N. Fuente: propia.

A través de ese análisis se puede verificar que la muestra 5, que tubo en su etapa de preparación la mezcla roto evaporada, tiene su estructura interna aparentemente homogénea mientras en la muestra 5N, que no pasó por el proceso de roto evaporación, se detecta una variación de la concentración de arcilla, desde que la arcilla absorbe mas rayos X que el polímero. La muestra que se secó sin roto evaporación, tubo la arcilla sedimentada debido al hecho que la mezcla sometida a secado tiene menor viscosidad (por ser menos concentrada) que la muestra roto evaporada.

#### 4.4 ESTRUCTURA NANOMÉTRICA

La estructura nanométrica de un nanocompuesto se determina utilizando análisis de XRD y TEM. Debido a la facilidad y disponibilidad del XRD, esta técnica es bien utilizada. Monitoreando la posición, forma e intensidad de los reflejos de las capas de silicato distribuidas, se puede identificar la estructura del nanocompuesto (intercalada, exfoliada ordenada o exfoliada desordenada). Por ejemplo, en un nanocompuesto exfoliado las capas bien separadas asociadas con la delaminación del silicato en la matriz polimérica resulta en la desaparición de cualquier pico de

difracción de rayos X coherente. Por otro lado, en los nanocompuestos intercalados, la expansión finita de las capas, que está asociada con intercalación polimérica, resulta en el apareamiento de una nueva reflexión correspondiendo a una distancia interlaminar mayor.

Además de esto, la XRD ofrece un método conveniente para determinar el espacio interlaminar de la arcilla en el interior de los nanocompuestos intercalados. Pero poco se dice sobre la distribución espacial de las capas de silicatos y sobre la heterogeneidad estructural de los nanocompuestos. De esa forma, el alargamiento del pico y la disminución de la intensidad son muy difíciles de ser estudiados. Así, hay solamente conclusiones preliminares sobre el mecanismo de la formación de nanocompuestos y sus estructuras basadas solamente en estándares de XRD. Se hicieron análisis de XRD en todas las muestras de la planificación factorial y los resultados se muestran en la Figura 16.

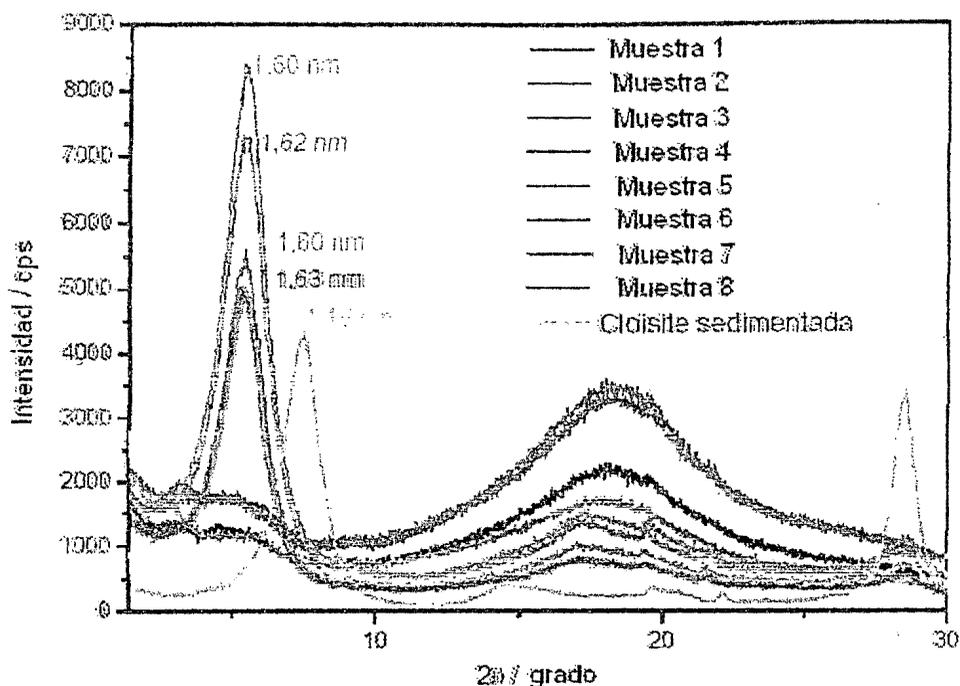


Figura 16 : Difractograma de rayos X de las muestras de los nanocompuestos y de la arcilla. Fuente: propia.

Es posible identificar dos distintos comportamientos entre las muestras conteniendo 5phr y 30phr de arcilla. Las muestras de 30phr presentan picos intensos en posiciones bien definidas, referentes al  $d001$  de la arcilla y sus valores se muestran en la Figura 16. La razón por la cual los nanocompuestos presenten picos en ángulos menores que con la arcilla pura, correspondiendo a un menor espacio interlaminar, indica la presencia de estructuras intercaladas, por una capa próxima de 3 Å. Como se esperaba las muestras con 5phr presentan picos menos intensos debido al bajo contenido de arcilla. Pero estas muestras presentan picos de difracción ancha y poco definida que es característico a la exfoliación de las láminas. Se observan en estos difractogramas la presencia de un pico muy ancho en ángulo semejante al observado en muestras de 30phr (1.61nm) y también la presencia de un pico entre  $2.5^\circ$  y  $4^\circ$  correspondiendo a una distancia interlaminar

media de 2.8nm. Las muestras 1 y 6 se escogieron para ser analizadas por TEM por presentar difractogramas de rayos X característicos de una muestra exfoliada y de una muestra intercalada, respectivamente. En la Figura 17 están las imágenes de campo claro de esas muestras.

El análisis por TEM permite un entendimiento de la estructura interna del nanocompuesto y distribución espacial de las fases, pero este análisis es muy laborioso y exige tiempo para la preparación de la muestras.

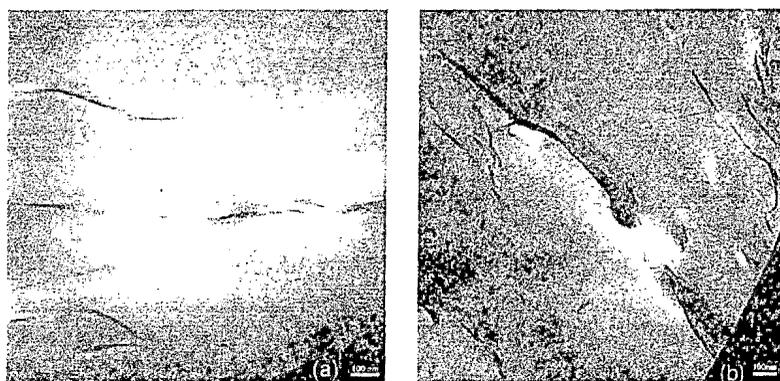


Figura 17 : Imágenes de campo claro, obtenidas por TEM, de la muestra 1 (5 phr de arcilla). Fuente: propia.

Es posible distinguir el caucho de la arcilla en esas microscopias, ya que la arcilla aparece en tonalidades oscuras. En estas fotos se observa la morfología laminar en corte, siendo posible observar capas perpendiculares al plano de la foto en (a) e inclinadas en (b). Se puede ver como las láminas de arcilla están separadas por distancias irregulares, lo que caracteriza a los nanocompuestos exfoliados. Pero, es posible saber el grado de ordenamiento entre las láminas observando que varias de ellas están dispuestas en el mismo sentido.

En la Figura 18(a) se observan capas de arcilla que tienen espesores de 3nm o menos, con un ancho medio de 130nm. Los espesores medidos son

mayores que de la única placa de montmorillonita, que debe poseer en torno de 1nm de espesor. Este fenómeno ya fue observado por Paul [Paul, D.R, 2001] que atribuyeron las siguientes causas:

- 1) Las placas aparentan ser mas anchas de lo que realmente son debido al TEM estar levemente fuera de foco,
- 2) Otra posibilidad es por que las capas no están perfectamente exfoliadas,
- 3) La última posibilidad es el hecho de la dirección de los cortes realizados de ultramicrotomia no ser perfectamente perpendicular a la superficie de las placas siendo por tanto observado con cierto Angulo, aparentando ser mas espesas de lo que realmente son.

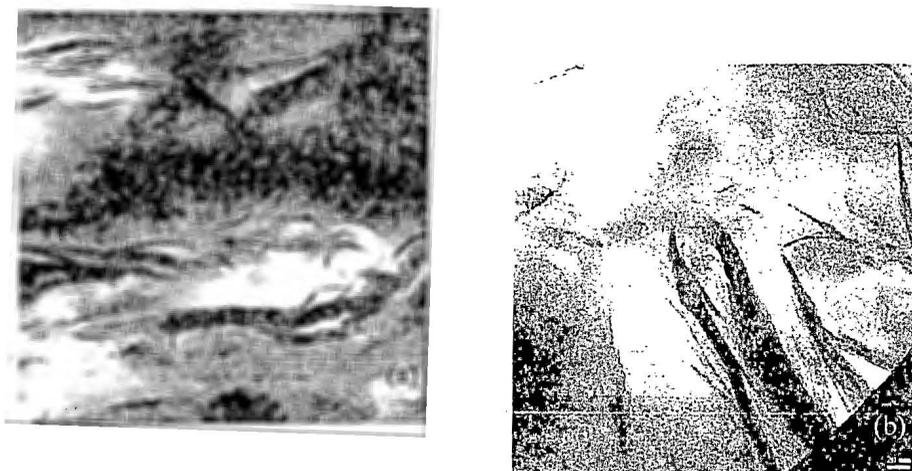


Figura 18 : micrografía electrónica de transmisión de la muestra 6 (30 phr de arcilla). Fuente: propia.

En la muestra 6 (Figura 18), que posee una carga de arcilla mayor que de la muestra 1, se observa una mayor cantidad de laminas de arcilla. Debido a eso, las láminas se muestran menos distanciadas. Se observa que las láminas están posicionadas lado a lado formando aglomerados, pero es posible ver también

láminas completamente aisladas. Medidas realizadas en los aglomerados de la Figura 18(a) presentaron el tamaño medio de 430nm. En la Figura 18(b) las capas presentan 1nm de espesor indicando que algunas capas están completamente exfoliadas. La plasticidad de las láminas también se observan en esas imágenes, observando láminas que se curvan sin que se rompan. Es importante citar que no se observó la presencia de vacíos en la interfase entre el caucho y la arcilla, lo que es un indicio de fuerte adhesión del silicato laminar con matriz polimérica. Como se observó anteriormente por XRD, se confirmó la estructura intercalada en la muestra 6, pero, no fue posible distinguir en la micrografías estas estructuras observándose principalmente aglomerados con algunas láminas completamente dispersas en la matriz polimérica.

## 4.5 COMPORTAMIENTO REOLÓGICO

### 4.5.1 Efecto de la dilución

El resultado del efecto de la dilución en la  $\eta_{(25^{\circ}\text{C}, 30\text{rpm})}$  del nanocompuesto se muestra en la Figura 19 obtenido de la Tabla 6. Se observan zonas con tasa de variación de la  $\eta_{(25^{\circ}\text{C}, 30\text{rpm})}$  bastante acentuada. Para bajas porcentajes de dilución (4 - 12%) la tasa de variación es alta, siendo de 20.4. Para altas porcentajes de dilución (16 - 60%) la tasa es baja siendo de 9.3. El efecto de la dilución es bastante acentuado para pequeñas porcentajes de dilución. Pero en el intervalo inicial (0 - 4%) el efecto es pequeño. Para fluidos coloidales altamente dispersos como es el caso del látex, el comportamiento es no-Newtoniano en altas concentraciones y bajas  $\dot{\gamma}$  ( $36.71\text{s}^{-1}$ ). Pero para dispersiones muy diluidas (10 - 60%), se aplica la ley

de Einstein que considera los efectos hidrodinámicos, tales como, las fuerzas de inercia, la influencia de las paredes del viscosímetro, la interacción entre partículas y partícula/suero, la electroviscosidad y la vibración browniana.

Tabla 6 : Efecto de la dilución del nanocompuesto.

Dilución (%)	$\eta_{(25^{\circ}\text{C}, 30\text{rpm})}$ (cPs)	$\text{Log } \eta_{(25^{\circ}\text{C}, 30\text{rpm})}$
0	123.17	2.09
4	113.83	2.06
8	83.02	1.92
12	41.62	1.62
16	31.13	1.49
20	25.13	1.40
30	14.10	1.15
40	11.20	1.05
50	6.14	0.79
60	4.48	0.65

Fuente: propia.

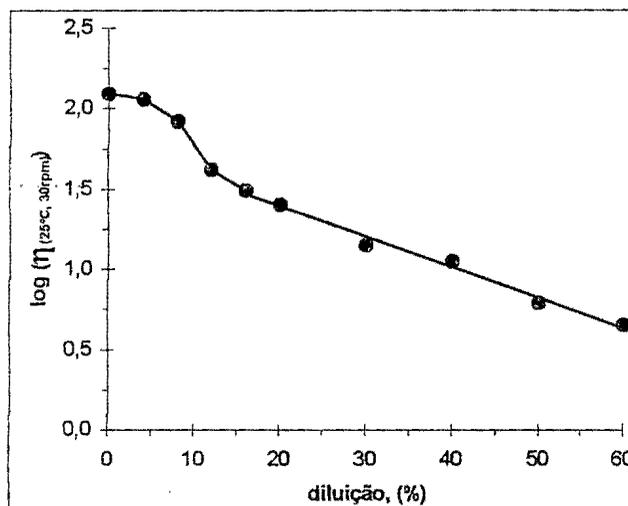


Figura 19 : Efecto de la dilución en la viscosidad del nanocompuesto,  $\eta_{(25^{\circ}\text{C}, 30\text{rpm})}$ .

Fuente: propia.

#### 4.5.2 Efecto de la concentración de arcilla

La presencia de arcilla altera la estabilidad coloidal del látex, coacervándolo, por eso es necesario estabilizarlo con la adición de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Se analizó el comportamiento reológico del nanocompuesto con 4phr de arcilla y 35% de ST, según se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7 : Efecto del tipo de arcilla en el comportamiento reológico del nanocompuesto.

Tipo Arcilla	Índice Pseudoplástico ( $n$ )	Grado de Consistencia ( $k$ )	Tensión de Fluidez ( $\tau_y$ , %)
Proenol	0.18	0.3406	38.0
Argel	0.58	0.1144	34.6
Cloisite	0.17	0.3695	12.7

Fuente: propia.

Cualquier sustancia adicionada al látex que sea capaz de perturbar el potencial de repulsión entre las partículas, desestabilizará irreversiblemente el sistema. Pero, la arcilla que tiene una capacidad muy rápida de intercambio de cationes forma un coloide o gel tixotropico. Pero, la estabilidad del nanocompuesto mejora adicionando al látex una solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (10%).

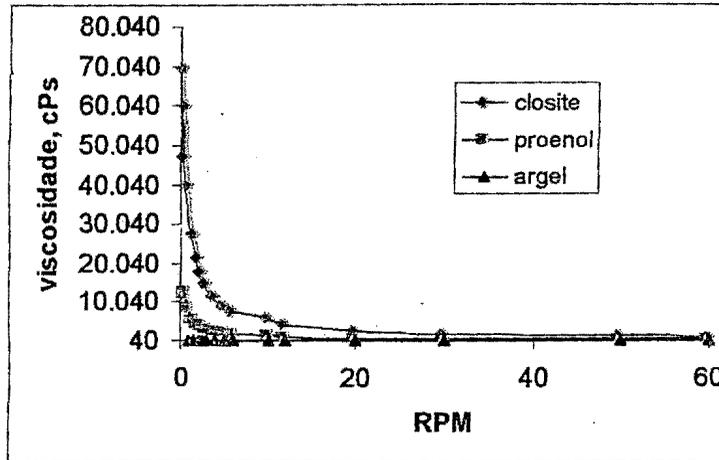


Figura 20 : Efecto del tipo de arcilla en la viscosidad aparente del nanocompuesto.  
Fuente: propia.

La Figura 20 describe el comportamiento reológico del nanocompuesto de látex de caucho natural en función del tipo de arcilla y de la tasa de deformación,  $\dot{\gamma}$ . Se observa que la pseudoplasticidad del nanocompuesto permanece alta cuando se utiliza montmorillonita sódica y o proenol. Pero, con montmorillonita cálcica (argel) el nanocompuesto presenta una tendencia para comportamiento Newtoniano. Por otro lado, el grado de consistencia que indica la estabilización del nanocompuesto es mucho menor para la montmorillonita cálcica y mayor para montmorillonita sódica y proenol.

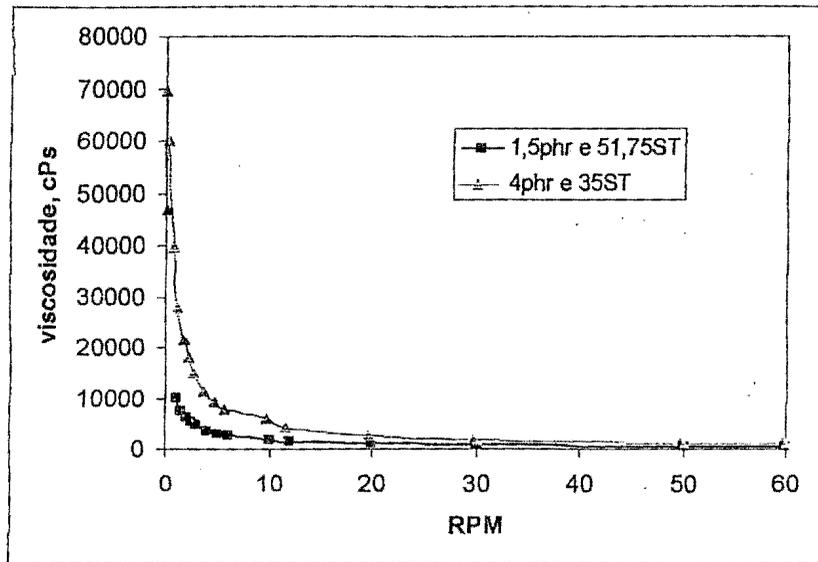


Figura 21 : Viscosidad dinámica del nanocompuesto en función de la concentración de montmorillonita sódica. Fuente: propia.

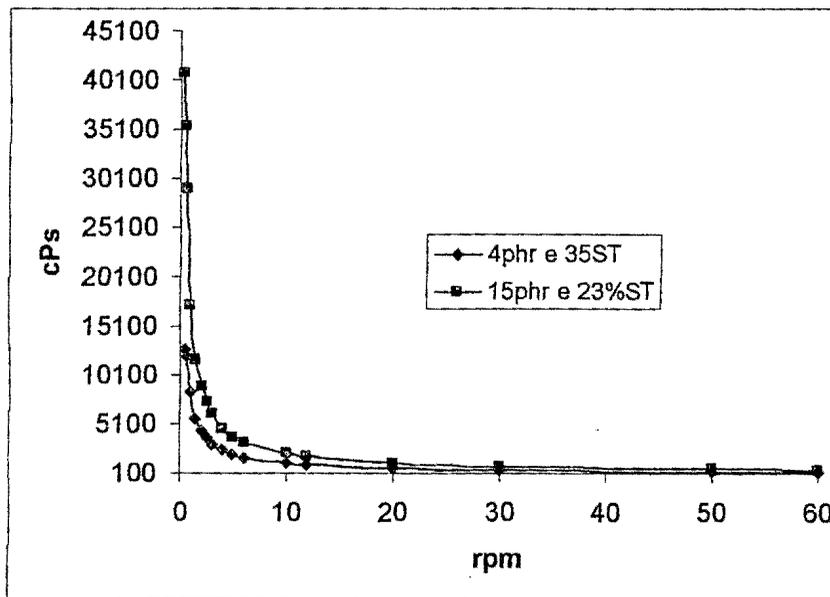


Figura 22 : Viscosidad dinámica del nanocompuesto de látex en función de la concentración del proenol. Fuente: propia.

Las Figuras 21 y 22 muestran el efecto de la concentración de arcillas montmorillonita cálcica y sódica respectivamente sobre la viscosidad dinámica del

nanocompuesto de caucho natural. La relación de la cantidad de arcilla afecta directamente la viscosidad dinámica del nanocompuesto formado. Siendo inversamente proporcional al efecto de los sólidos totales del nanocompuesto obtenido.

#### **4.5.3 Efecto de la concentración del KOH**

El KOH es utilizado en la industria del látex para neutralizar la acides formada debido a la biodescomposición del látex. Para evitar esta descomposición es necesario conservar el látex con  $\text{NH}_3$  y KOH y almacenarlo en tanques de concreto, acero inoxidable o fibra de vidrio. El KOH es también utilizado en el proceso de hidrólisis alcalina de lípidos que consiste en hidrolizar las cadenas hidrocarbonadas de los ácidos grasos de los lípidos. Los aniones carboxílicos adsorbidos en la superficie de la partícula de caucho, le dan carga negativa, y estos se forman a partir de los ácidos grasos o proteínas presentes en el látex. El suero también presenta sustancias orgánicas llamadas de no-caucho y son agregaciones de proteínas, azúcares, alcoholes, ácidos grasos. Cuando las cadenas hidrocarbonadas de estas sustancias orgánicas son hidrolizadas por la adición de solución de KOH, estas forman miscelas, donde el grupo carboxílico del ácido graso, cargado negativamente, está expuesto al suero y es adsorbido en la superficie de la partícula de caucho [Calvi, 1990] aumentando el volumen efectivo de la partícula y, por lo tanto, aumenta la  $\eta_{(25^\circ\text{C}, 30\text{rpm})}$  del látex (Figura 23).

Tabla 8 : Efecto del KOH.

[KOH] (%)	$\eta_{(25^{\circ}\text{C}, 30\text{rpm})}$ (cPs)	$\text{Log } \eta_{(25^{\circ}\text{C}, 30\text{rpm})}$
0.00	278.7	2.45
0.25	174.5	2.24
0.50	154.3	2.19
0.75	264.2	2.42
1.00	485.5	2.69
1.25	293.3	2.47
1.50	131.7	2.12
1.75	88.5	1.95
2.00	70.3	1.85
2.25	60.1	1.78
2.50	62.4	1.80

Fuente: propia.

La Figura 23, obtenida de la Tabla 8, presenta un pico en la región de concentración igual a 1%. Después de este punto la  $\eta_{(25^{\circ}\text{C}, 30\text{rpm})}$  disminuye con el aumento de la [KOH] hasta un valor constante de 60cPs. Esto indica el término del proceso de hidrólisis y el exceso de solución de KOH hace distanciar las partículas de caucho disminuyendo la interacción entre ellas.

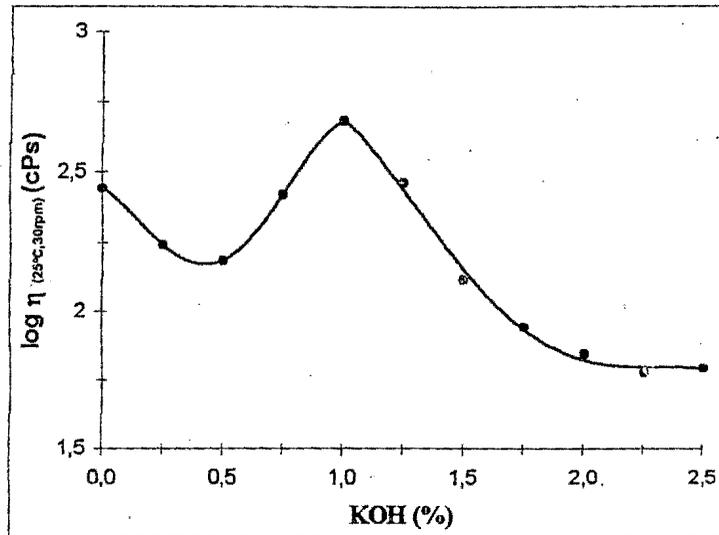


Figura 23 : Efecto de la concentración de KOH en la viscosidad del nanocompuesto de látex,  $\eta_{(25^{\circ}\text{C}, 30\text{rpm})}$ . Fuente: propia.

Ploteando los datos experimentales de la Tabla 8 y ajustándolos por el de los mínimos cuadrados se calcularon los datos de la Tabla 9.

Tabla 9 : Efecto de la concentración del KOH y de la tasa de cisallamiento en la viscosidad del nanocompuesto de látex, cPs.

Tasa de cisallamiento ( $\dot{\gamma}$ )		Concentración del KOH			
( $\text{s}^{-1}$ )	(rpm)	0%	0.25%	1.00%	2.50%
3.67	3	267.0	250.0	205.0	194.7
7.34	6	205.0	202.7	164.7	141.0
14.68	12	160.0	153.3	129.0	104.3
36.71	30	123.3	122.7	106.3	85.6
73.42	60	103.3	101.3	85.8	71.9

Fuente: propia.

La Figura 24, obtenida de la Tabla 10, muestra una progresiva baja de la  $\eta_a$  del nanocompuesto de látex a medida que aumenta la [KOH], mejorando la estabilidad coloidal del nanocompuesto, que es mas acentuada en altas [KOH]. Se

concluye, que la tasa de desestabilización irreversible del nanocompuesto de látex es inversamente proporcional a la [KOH].

Tabla 10 : Efecto de la concentración del KOH en el comportamiento reológico del nanocompuesto de látex.

[KOH] (%)	$\eta_a$ (cPs)	Índice Pseudoplástico ( $n$ )	Grado de Consistencia ( $k$ )	Tensión de Fluidez ( $\tau_y$ , Pa)
0.00	94.72	0.78	25.12	29.12
0.25	93.51	0.76	27.48	18.55
1.00	79.53	0.72	28.46	-----
2.50	65.48	0.83	13.92	-----

Fuente: propia.

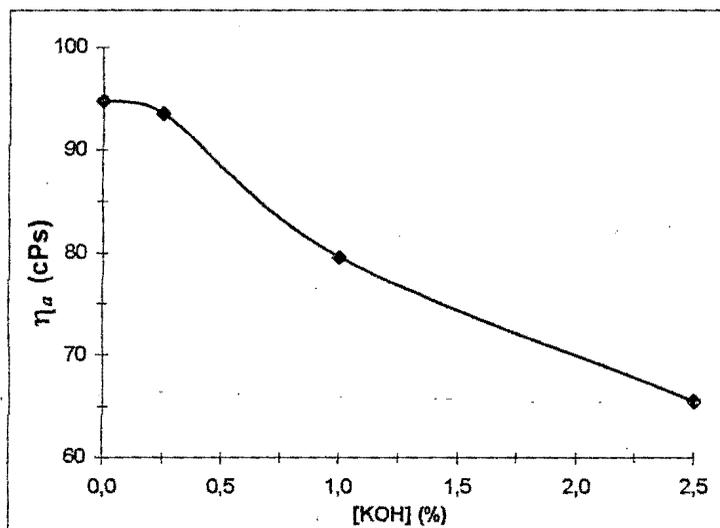


Figura 24 : Efecto de la concentración del KOH en la viscosidad aparente del nanocompuesto de látex. Fuente: propia.

Por otro lado, la Figura 25, obtenida de la Tabla. 8, describe el comportamiento reológico del nanocompuesto de látex en función de la [KOH] y de

la  $\dot{\gamma}$ . Se observa una progresiva disminución de la pseudoplasticidad del nanocompuesto de látex (Tabla 10) a medida que aumenta la [KOH] tendiendo a un comportamiento Newtoniano más estable. El efecto estabilizante del KOH en el látex es demostrado por la no aparición de la  $\tau_y$  en altas [KOH], además de la evidencia de una progresiva disminución del  $k$  (Tabla 10):

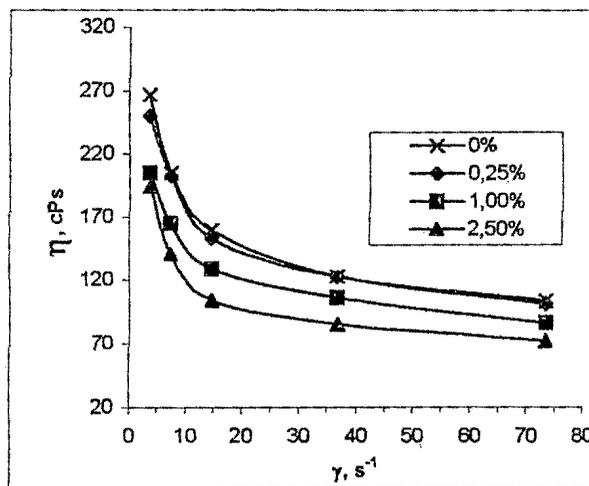


Figura 25 : Efecto de la concentración del KOH y de la tasa de cisallamiento en la viscosidad del nanocompuesto de látex. Fuente: propia.

#### 4.5.4 Efecto de la concentración de caucho seco y de la temperatura

La propuesta es deducir una fórmula matemática, a partir de los datos de  $\eta_a$  del nanocompuesto del látex concentrado y de sus mezclas con agua deionizada variando la temperatura. La Figura 26 obtenida de la Tabla 11 confirma la dependencia de la  $\eta_a$  con la cantidad de  $BS$  [Verhaar, 1956, Rhodes, 1939]. Los valores de las  $\eta_a$  se calcularon a partir de los datos del Apéndice.

Tabla 11 : Comportamiento reológico del nanocompuesto de látex en función de la concentración de caucho seco.

$BS$ (%)	$\eta_a(25^\circ C)$ (cPs)	Índice Pseudoplástico ( $n$ )	Grado de Consistencia ( $k$ )	$\log \eta_a(25^\circ C)$	$r_w^a$
60.4	95.24	0.78	24.22	1.98	1.53
59.5	84.62	0.79	21.07	1.94	1.50
56.0	38.59	0.85	7.39	1.57	1.27
51.7	20.89	0.90	1.27	1.32	1.07
44.7	10.29	0.92	1.36	1.01	0.81
43.7	8.52	0.93	1.52	0.93	0.78
37.2	6.68	0.96	1.89	0.83	0.59

<sup>a</sup>  $BS / (100 - BS)$  Fuente: propia.

Como se espera para sistemas diluidos, el comportamiento reológico del nanocompuesto de látex es más Newtoniano a medida que disminuye la cantidad de  $BS$ . Un leve aumento del grado de consistencia indica que hay interacciones hidrodinámicas entre las partículas de caucho y el suero.

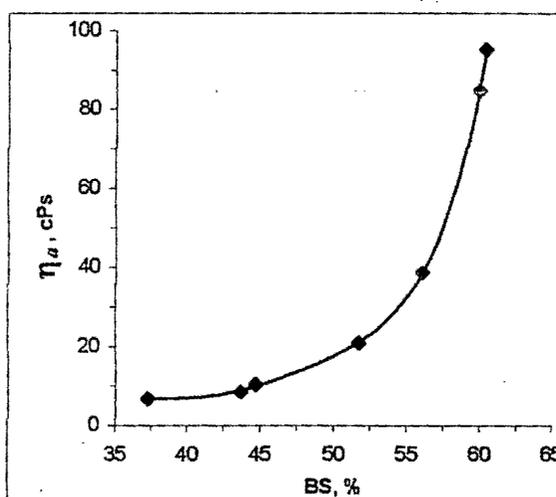


Figura 26 : Efecto de la concentración de caucho seco sobre el comportamiento reológico del nanocompuesto de látex, 25°C. Fuente: propia.

Para medir las viscosidades de las dispersiones diluidas se usa la viscosidad relativa ( $\eta_{rel}$ ), que es una razón de viscosidades como muestra la Ecuación 26.

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\text{viscosidad de la dispersión}}{\text{viscosidad del solvente}} \quad (26)$$

El  $\log \eta_a$  del látex es función de la temperatura y de la concentración de *BS* pudiéndose expresar por la Ecuación 27 [Smith, 1941].

$$\log \eta_a = f_1(T) + f_2(BS) \quad (27)$$

La ecuación de Rhodes y Smith [Rhodes y Smith, 1939; Rhodes, 1939] relaciona la  $\eta_{rel}$  de las mezclas de látex-agua, de acuerdo con las siguientes Ecuaciones:

$$m = \log \eta_{rel} = \log \left( \frac{\eta_a}{\eta_w} \right) \quad (28)$$

$$m = a + br_w \quad (29)$$

Substituyendo las Ecuaciones 28 y 29 en 27 se obtiene:

$$\log \eta_a = \log \eta_w + a + br_w \quad (30)$$

donde  $\eta_w$  es la viscosidad del agua;  $m$  es una constante característica para cada mezcla de látex-agua;  $\eta_a$  es la viscosidad de la mezcla de látex-agua a una cierta

temperatura;  $r_w$ , es la razón entre la cantidad de  $BS$  y el suero ( $BS / (100 - BS)$ );  $a$  y  $b$  son constantes arbitrarias.

La Tabla 12 muestra la dependencia de la  $\eta_{rel}$  de las mezclas del látex-agua con la concentración de  $BS$  y la temperatura.

Tabla 12 : Efecto de la concentración de caucho seco y de la temperatura en la viscosidad relativa del nanocompuesto de látex.

$BS(\%)$	$\log \eta_{rel}$									$m^a$	$r_w^b$
	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C	65°C		
60.4	1.85	1.86	1.87	1.88	1.89	1.89	1.89	1.89	1.93	1.88	1.53
54.4	1.42	1.43	1.44	1.44	1.46	1.46	1.46	1.46	1.46	1.45	1.19
50.3	1.30	1.29	1.30	1.31	1.25	1.27	1.27	1.28	1.28	1.28	1.01
46.3	1.10	1.11	1.11	1.11	1.13	1.12	1.15	1.11	1.14	1.12	0.86
40.3	0.92	0.92	0.94	0.94	0.92	0.94	0.94	0.93	0.94	0.93	0.68
34.2	0.74	0.73	0.75	0.74	0.78	0.79	0.79	0.79	0.81	0.77	0.52

<sup>a</sup> Media del  $\log \eta_{rel}$

<sup>b</sup>  $BS / (100 - BS)$ . Fuente: propia.

Se correlacionó matemáticamente el  $\log \eta_a$  de las mezclas de látex-agua con la concentración de  $BS$ , ajustándolo a un modelo lineal, según la Ecuación 31.

$$\log \eta_{a,25^\circ\text{C}} = -0.013_{(\pm 0.065)} + 1.28_{(\pm 0.057)} r_w \quad (31)$$

también se correlacionó matemáticamente el  $\log \eta_{rel}$  de las mezclas de látex-agua con la concentración de  $BS$  y la temperatura (Tabla 12), ajustándolo a un modelo lineal (Figura 27), según la Ecuación 32.

$$m = 0.1867_{(\pm 0.034)} + 1.0911_{(\pm 0.033)} r_w \quad (32)$$

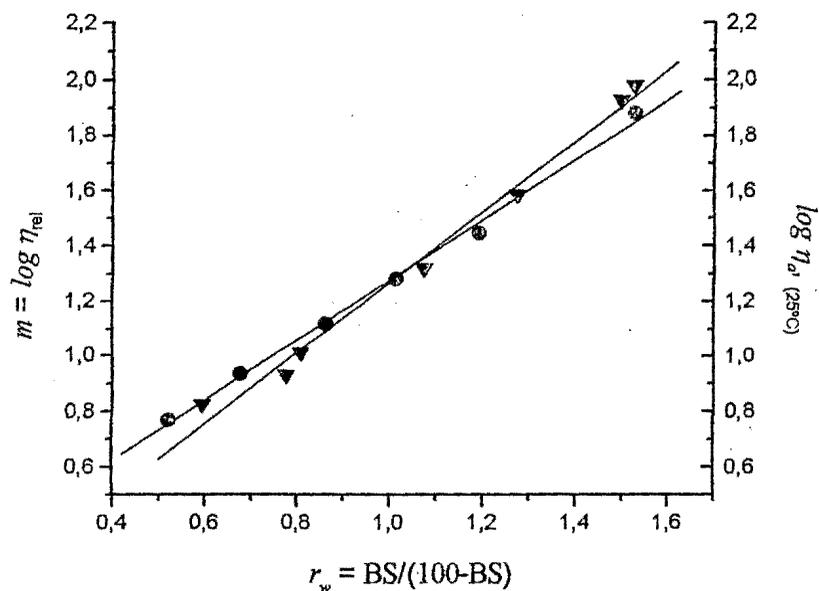


Figura 26 : Viscosidad aparente del nanocompuesto de látex en función de la concentración de caucho seco ( $\blacktriangledown$ ), 25°C; y para diferentes temperaturas ( $\bullet$ ). Fuente: propia.

Analizando la Tabla 12, se observa que para cada concentración de  $BS$  se obtienen valores constantes del  $\log \eta_{rel}$  a cualquier temperatura, confirmando así la teoría de Einstein, la cual demuestra que la viscosidad de una suspensión es proporcional al medio de suspensión, que es una función de las concentraciones independientes de la temperatura [Smith, 1941; Verhaar, 1956].

Por lo tanto, se considera como buena la confiabilidad estadística de los modelos ( $p=0.0001 \ll 0.05$ , Ecuación 31 y  $p=0.000003 \ll 0.05$ , Ecuación 32).

## 4.6 PROPIEDADES DEL NANOCOMPUESTO

### 4.6.1 Sorción

Se examinaron las propiedades de sorción, propiedades mecánicas y térmicas de los materiales obtenidos. La Figura 28 muestra las curvas de sorción de xileno de todas las muestras de la planificación factorial.

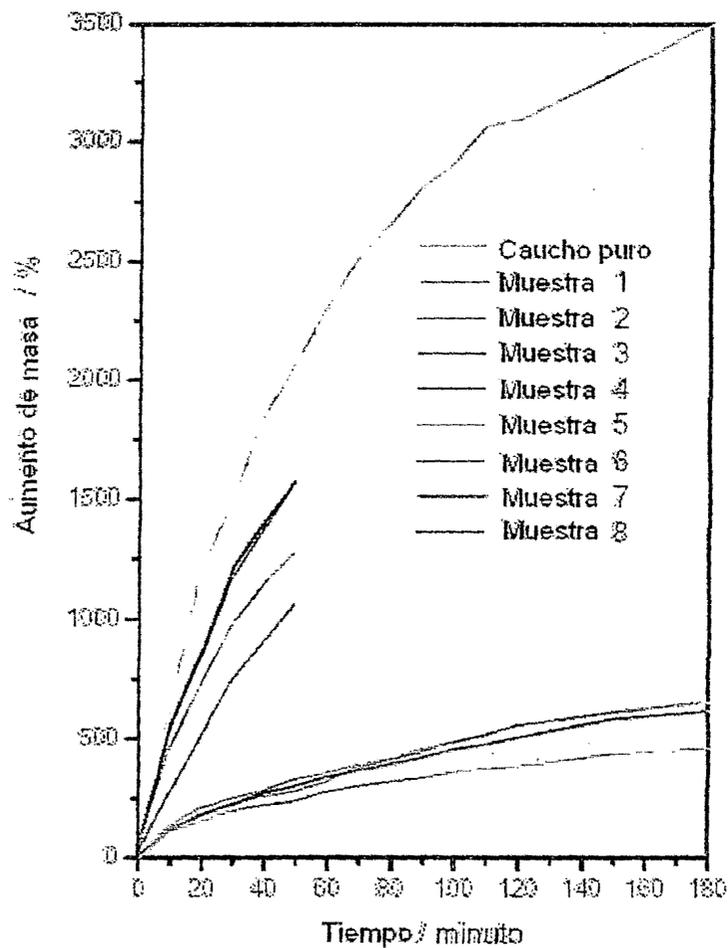


Figura 28 : Sorción de xileno en los nanocompuestos y en el caucho natural.  
Fuente: propia.

Las curvas de la Figura 28 muestran que los nanocompuestos con mayor proporción en arcilla absorben menos solvente de los que tienen menor cantidad, que también absorben menos comparado con el caucho puro. El anexo 1 presenta el cálculo de los efectos y el tratamiento de los datos presentados en la planificación factorial, mostrando que la concentración de arcilla es la variable de mayor efecto y es la única variable que efectivamente ejerce influencia sobre el intumescimiento de las muestras. La Tabla 13 muestra los valores del aumento de masa de los materiales en 10 y 20 minutos.

Tabla 13 : Aumento de masa del caucho y de las muestras en 10 y 20 minutos medidos en los ensayos de sorción

Muestra	Aumento de masa en 10 minutos, %	Aumento de masa en 20 minutos, %
Caucho	575	1181
1	556	868
2	447	709
3	517	829
4	256	498
5	123	172
6	109	150
7	115	180
8	133	205

Fuente: propia.

La Figura 29 muestra el estiramiento sufrido por las muestras en las tres direcciones durante la sorción de xileno. Las direcciones x e y forman el plano de secado de los materiales y la dirección z es normal a ese plano.

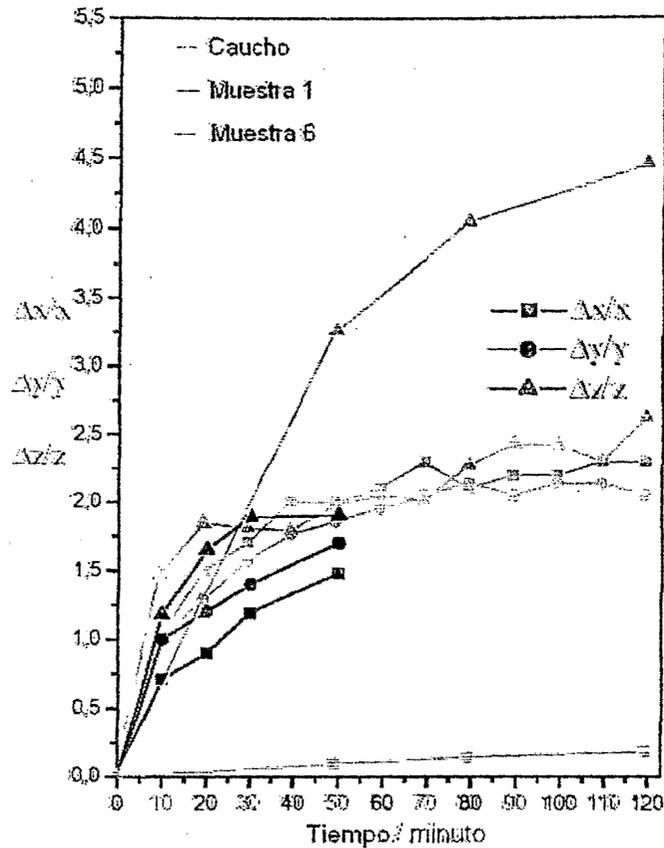


Figura 28 : Estiramiento en las direcciones x, y, z durante la sorción de xileno en función del tiempo. Fuente: propia.

Se observa que las curvas de caucho puro se cruzan, estando prácticamente sobrepuestas unas con las otras, lo que revela que el caucho puro hincha simultáneamente en todas las direcciones al mismo tiempo, o sea, es isotrópica en su intumescimiento. En la muestra 1 el estiramiento en z es siempre superior al estiramiento en x y en y, indicando que la muestra hincha preferentemente en z. Ya la muestra 6, con 30phr de arcilla, presenta claramente una anisotropía de intumescimiento demostrada por poseer estiramiento en z mucho mayor que en x o en y a la medida que absorbe el xileno, mostrando que el nanocompuesto hincha preferentemente en la dirección perpendicular al plano de

secado de la película. Las curvas referentes a los otros nanocompuestos de la planificación factorial también fueron construidas y poseen formas análogas a los materiales de la misma concentración de arcilla. La resistencia a la sorción de xileno se debe a que las láminas de arcilla actúan como barrera en la penetración del solvente, posibilitando que la difusión del solvente ocurra apenas entre las láminas de arcilla. La razón por la cual los nanocompuestos presenten anisotropía de intumescimiento se debe por la presencia de láminas orientadas en su estructura interna, confirmando lo que se observó por el TEM.

#### **4.6.2 Propiedades mecánicas**

Los ensayos de tracción se realizaron en las ocho muestras y en el caucho natural. Las curvas de tracción se muestran en la Figura 30, donde los comportamientos son muy distintos entre el caucho natural, las muestras con 5phr de arcilla y las muestras con 30phr.

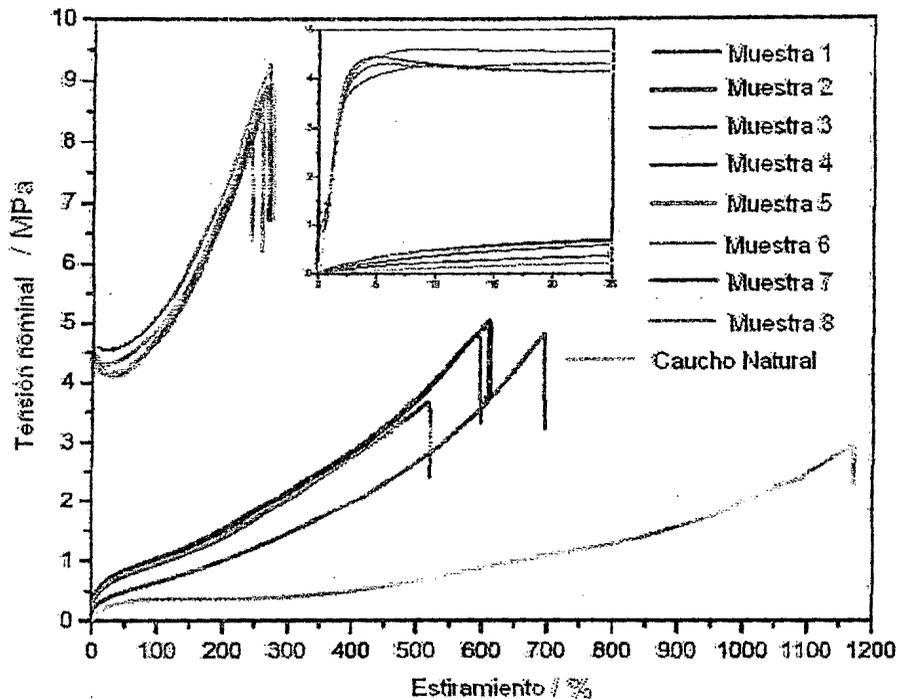


Figura 30 : Curvas de tensión-deformación del caucho natural y de todos los nanocompuestos de la planificación factorial. Fuente: propia.

Los valores promedios del modulo de Young, estiramiento máximo y tensión en la ruptura obtenidos de las curvas se presentan en la Tabla 14.

Tabla 14 : Modulo, estiramiento máximo y tensión en la ruptura del caucho puro y del nanocompuesto.

	Modulo de Young, MPa	Estiramiento máximo, %	Tensión en la ruptura, MPa
Caucho	0.9±0.1	1132±46	2.8±0.3
Muestra 1	6.5±0.7	599±21	4.9±0.3
Muestra 2	6.5±0.6	496±18	3.4±0.2
Muestra 3	4.6±0.2	608±14	5.0±0.2
Muestra 4	1.9±0.6	645±30	4.0±0.5
Muestra 5	243±34	243±28	8.0±1.1
Muestra 6	223±71	245±28	7.9±1.1
Muestra 7	228±47	243±35	8.1±1.1
Muestra 8	203±49	251±93	7.9±0.3

Fuente: propia.

Se observa en la curva de tracción del caucho natural, que la tensión aumenta lentamente hasta el estiramiento de 75%; entonces, la tensión permanece prácticamente constante hasta la deformación de 300%. Encima de este valor la tensión nuevamente aumenta lentamente hasta la ruptura del material, que ocurre para un valor de tensión relativamente elevado, de 2.8MPa. El caucho natural presenta un bajo modulo de Young y alta deformación, lo que caracteriza a los elastómeros de bajo grado de reticulación.

Los nanocompuestos con 5phr de arcilla presentaron modulo muy superior (de 2 a 8 veces) con respecto al caucho puro. La tensión aplicada aumenta con el estiramiento, hasta la ruptura. La ruptura de los nanocompuestos con 5phr ocurre en estiramientos de cerca de 500%-600%, mitad del caucho natural. Los nanocompuestos con 5phr, diferente del caucho puro, no presentan la región donde la tensión permanece constante con el estiramiento, presentando un aumento continuo de la tensión en función del estiramiento.

Los nanocompuestos con 30phr a su vez presentaron comportamiento todavía mas distinto, y el modulo inicial es cerca de 250 veces mayor que del caucho. En el inicio del estiramiento, hay un gran aumento de tensión hasta que el material llegue al punto de fluir (en el estiramiento de 7.5% sobre una tensión de 4.6 MPa), cuando ocurre disminución en la tensión. El material se estira hasta su ruptura que se da en tensión equivalente a 2.5 veces con respecto al caucho puro y en un estiramiento cerca de 5 veces menor que el caucho puro, mientras que el grado de estiramiento todavía esta cerca de 245%, mostrando que el material posee alta tenacidad.

La cantidad de arcilla es la variable de mayor efecto sobre todos los parámetros medidos y aparenta ser el único efecto significativo, según los datos presentados en el anexo I. Los valores de los efectos presentados en el anexo I indican que los nanocompuestos con 30phr de arcilla, cuando se comparan con los 5phr, poseen en promedio modulo de 219MPa, se rompen con un estiramiento 341% menor sobre tensión de 365MPa.

Como se observa en la Tabla 15, en las muestras de 30phr el comportamiento elástico del caucho desaparece, dando lugar a un material duro y tenaz, con valores de modulo y estiramiento en la ruptura de la misma orden de grandeza que el polietileno de baja densidad, que es el termoplástico mas común. La principal razón para el cambio de las propiedades mecánicas de los nanocompuestos es la fuerte interacción interfacial entre la matriz y los silicatos laminares cuando es comparado a los compuestos convencionales. La adhesión entre el caucho y las láminas de arcilla hace con que la tensión se distribuya en las láminas a través de su enorme área superficial.

Tabla 15 : Propiedades mecánicas de cauchos, plásticos y nanocompuestos.

Material	Modulo de Young, MPa	Estiramiento máximo, %	Tensión en la ruptura, MPa
Caucho puro vulcanizado	1.3	750-850	17-25
Caucho vulcanizado con 33% de negro de humo	3-8	550-650	25-35
Polietileno de baja densidad	55.1-172	150-600	15.2-78.6
Polietileno de media densidad	172-379	100-150	12.4-19.3
Polietileno de alta densidad	413-1034	12-700	17.9-33.1
Caucho no vulcanizado	0.9	1150	3
Nanocompuesto 5phr	4.9	590	4.3
Nanocompuesto 30phr	224	245	8

Fuente: propia.

### 4.6.3 Propiedades térmicas

Con la finalidad de estudiar las propiedades térmicas de los nanocompuestos y compararlos con el caucho natural se realizaron ensayos termogravimétricos de la arcilla, de las muestras 1, 4, 6, 7 y del caucho puro. Los termogramas se muestran en la Figura 31.

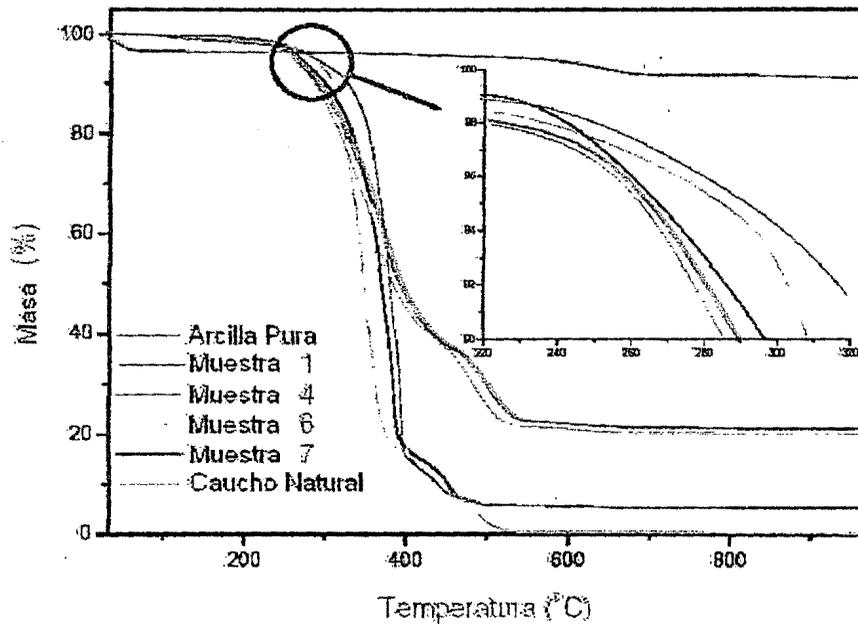


Figura 31 : Curvas termogravimétricas indicando el inicio de la degradación. Fuente: propia.

La curva termogravimétrica de la montmorillonita pura presenta una pérdida inicial de masa hasta la temperatura de 100°C, referente a la evaporación del agua. La arcilla presenta también una pérdida de aproximadamente 5% de la masa entre las temperaturas de 280°C y 680°C relativa a la pérdida de agua molecular de los iones interlaminares, siendo mas pronunciada en la región entre 550°C y 680°C. Las curvas termogravimétricas del caucho y de los

nanocompuestos no presentan pérdida hasta la temperatura de 285°C mostrando que los materiales están secos y no pierden masa por evaporación del agua. Las curvas de esas muestras muestran dos fajas de temperatura en las cuales ocurren significativas pérdidas de masa. El primer intervalo, entre las temperaturas de 285°C y 555°C, en la cual ocurre la pirolisis oxidativa del caucho y el otro intervalo entre 475°C y 555°C, en la cual ocurre la descomposición final. Encima de esta temperatura no se observa pérdida de masa significativa, restando apenas la materia inorgánica. En la Tabla 16 se muestran los intervalos de temperatura donde se indican la primera y la segunda pérdida de masa y las temperaturas en que ocurre la máxima pérdida.

Tabla 16 : Intervalos de temperatura donde ocurren pérdidas de masa y las temperaturas donde ocurre la máxima pérdida.

Muestra	1ª pérdida, C	2ª pérdida, C	Tasa máx. en la 1ª pérdida, °C	Tasa máx. en la 2ª pérdida, °C
Caucho	314-361	483-515	345	490
1	345-389	475-510	383	492
4	367-402	482-554	400	500
6	284-390	510-536	364	515
7	298-398	526-546	372	526

Fuente: propia.

Se nota que la temperatura en que se da la máxima pérdida de masa en los nanocompuestos es siempre superior a la que se presenta en el caucho puro. Se observa que los nanocompuestos de 5phr comienzan a perder masa a temperaturas superiores que la del caucho puro, mientras que en los nanocompuestos de 30phr, de modo antagónico, comienzan a perder masa a partir de temperaturas más bajas que la del caucho puro. Esos pequeños cambios en los

intervalos de temperatura puede ser debido a la pérdida de agua molecular de los iones en las interfaces del nanocompuesto o debido a la descomposición catalítica del caucho.

Por lo tanto, el comportamiento térmico de los nanocompuestos, mostrados por los ensayos de TG, es complejo.

#### 4.6.4 Procesamiento de los nanocompuestos

El primer objetivo de esa etapa es evaluar la posibilidad de procesamiento de los nanocompuestos sobre calentamiento y cisallamiento. La Figura 32 presenta las curvas de torque (en la parte de abajo del grafico) y las temperaturas en que las medidas fueron realizadas (en la parte de encima del grafico).

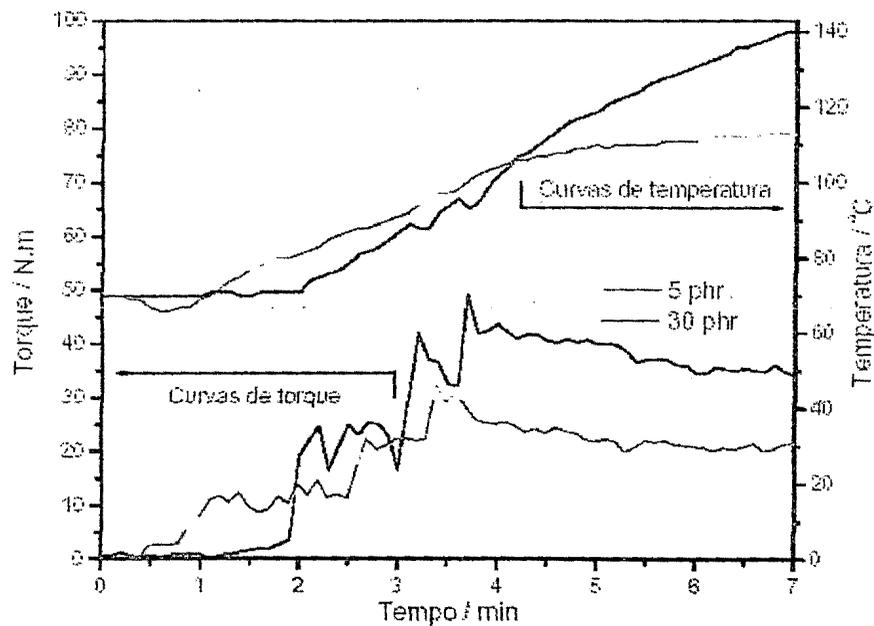
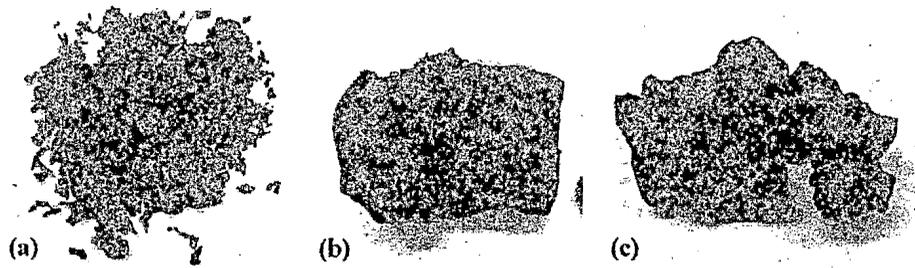


Figura 32 : Curvas de torque y temperatura en función del tiempo de procesamiento de los nanocompuestos con 5phr y 30phr de arcilla. Fuente: propia.

La carga del mezclador ocurre de forma relativamente lenta debido a la re-agregación de los gránulos, llevando cerca de 4 minutos para introducir todo el material en la cámara del mezclador. En la carga el torque aumenta a una velocidad fija a medida que se adiciona el material. Después de completar la carga en el mezclador es necesario de un cierto tiempo para que los granos se ablanden completamente. Después de esto ocurre la disminución del torque hasta estabilizarse. El torque entonces depende solamente de la viscosidad del fluido a la temperatura de procesamiento. Cuanto mayor es el torque mayor la viscosidad. Es común que suceda la disminución del torque con el pasar del tiempo, que es debido al aumento de la temperatura del sistema y a la degradación del polímero. Se observa en el ensayo realizado con los nanocompuestos de 5phr de arcilla que el torque estabiliza en 41Nm, valor superior al nanocompuesto de 30phr que fue de 25Nm. Una hipótesis para explicar el porque de las muestras con 30phr poseen menor viscosidad que las muestras con 5phr es debido a sus diferentes estructuras laminares. Cuando el cisallamiento es aplicado a las muestras de 30phr, las capas de arcilla intercaladas con polímero pueden fluir unas en relación a las otras, lo que resulta en una reducción de la viscosidad de la mezcla. En las muestras con 5phr las capas de arcilla están completamente exfoliadas, o sea, completamente dispersas en la matriz polimérica, siendo necesaria la aplicación de un torque mayor para que el caucho fluya. Como las muestras con 5phr poseen mayor viscosidad hay mayor disipación de calor durante el ensayo, lo que explica el aumento de temperatura superior a lo esperado.



**Figura 33 : (a) nanocompuesto de 30phr finamente divididas para cargar al mezclador interno, (b) nanocompuesto de 5phr después del procesamiento, (c) nanocompuesto de 30phr después del procesamiento. Fuente: propia.**

La Figura 33 muestra las imágenes de los nanocompuestos antes y después del procesamiento. Por esas imágenes es posible observar como los granos de nanocompuestos se fundirán uniéndose en una sola masa. Esos resultados, todavía preliminares, muestran que el nanocompuesto se puede procesar a una temperatura de aproximadamente 100°C sobre cisallamiento.

## CONCLUSIONES

De acuerdo a nuestro objetivo principal se consiguió preparar un nanocompuesto de caucho natural reforzado con montmorillonita sódica sin la necesidad de compatibilizar la arcilla, sin la realización de reacciones de intercambio iónico en la arcilla, sin el uso de solventes orgánicos y sin procesos de alto cisallamiento.

De acuerdo a los objetivos secundarios:

- 1) Se determinó que el grado de exfoliación de la arcilla en la matriz polimérica puede presentar diferentes estructuras (intercalada y/o exfoliada ordenada) dependiendo de las arcillas utilizadas. Se observó también que la distancia interlamina de la arcilla aumenta de 1.2 nm para 2.8nm.
- 2) El comportamiento reológico del nanocompuesto de látex de caucho reforzado, como se esperaba, es característico a un fluido pseudoplástico, siendo su índice de pseudoplasticidad para la Montmorillonita sódica de 0.17. Presentando una tensión de fluidez de 12.7% para la misma arcilla.
- 3) La tasa de desestabilización irreversible del nanocompuesto de látex de caucho reforzado con arcilla es directamente proporcional a la concentración de arcilla e inversamente proporcional a la concentración de KOH. Se observó que el grado de consistencia, que indica la estabilización coloidal del nanocompuesto, fue mayor (0.37) para la montmorillonita sódica y mucho menor (0.11) para la montmorillonita cálcica.

- 4) La viscosidad relativa del nanocompuesto se relaciona con la temperatura y con la cantidad de caucho seco según el siguiente modelo empírico logarítmico:

$$m = 0.1867 + 1.0911 r_w$$

(±0.034)      (±0.033)

- 5) Los nanocompuestos poseen mayor resistencia a solventes orgánicos que el caucho puro. Se observó una característica anisotrópica de intumescimiento debido a la presencia de láminas de arcilla que están orientadas en las placas actuando de esta manera como barrera a solventes. Se supone que actúen de la misma forma con relación a la permeabilidad de gases, lo que debe tornar estos nanocompuestos útiles en diversas aplicaciones, principalmente en la fabricación de neumáticos.
- 6) Poseen gran versatilidad de propiedades mecánicas en función de la cantidad de arcilla considerada como la variable de proceso con mayor influencia. Se observó una alta tenacidad del material nanométrico debido a la fuerte interacción interfacial entre la matriz polimérica y la arcilla.
- 7) El comportamiento térmico de los nanocompuestos es complejo pudiendo ser procesado solamente a temperaturas próximas a 100°C sobre cisallamiento.

## RECOMENDACIONES

Con pequeñas concentraciones de arcilla se consiguieron mejoras en las propiedades mecánicas del caucho reforzado lo que permite continuar los estudios para obtener materiales de caucho bio-degradables.

Continuar los estudios para otros tipos de arcilla mas baratas y de fácil acceso y que representen menor costo de producción.

Se recomienda utilizar como máximo 12% en peso de la arcilla montmorillonita sódica para conseguir una máxima exfoliación en la matriz polimérica.

Es necesario continuar los estudios con otros tipos de matriz polimérica como por ejemplo látex de caucho nitrilico carboxilado y no carboxilado; látex de caucho estireno – butadieno u otros tipos de caucho de base acuosa.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ADIWILAGA, K.; KUSH, A. Cloning and characterization of cdna encoding farnesyl diphosphate synthase from rubber tree *Hevea brasiliensis*. *Plant. Mol. Biol.*, v. 30, n. 5, p. 935-46, 1996.
2. Alexandre, M.; Dubois, P. "Polymer-layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials" *Mat.Sci.Eng.* 1(28) 2000.
3. ALTMAN, R.F.A. Natural antioxidants in hevea latex. *Rubb. Chem. Tech.* v. 21, n. 3, p. 752-64, 1948.
4. AMALVY, J.J; PERCY, M.J.; ARNES, S.P; LEITE, A.P.; GALEMBECK, F. "Characterization of the nanomorphology of Polymer-silica colloidal nanocomposites using electron spectroscopy imaging" *Langmuir* 1175 (21) 2005.
5. ARROYO, M., LÓPEZ-MANCHADO, M. A., HERRERO, B., Organomontmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds, *Polymer*, v.44, p.2447-53, 2003.
6. BERGAYA, F., LAGALY, G., Surface modification of clay minerals, *Appl. Clay Sci.*, v.19, p.1-3, 2001.
7. BIRD, R.B. *Transport phenomena*. Wiley, N.Y., 1962.
8. BLACKLEY, D.C. *High polymer latices*. London, Applied Science Publishers Ltd., 1966.

9. BLACKLEY, D.C.; BURGAR, W.F.H.; SHUKRI, B.A.W. Mechanism of formation of latex deposits by coagulant dipping. In: EMULSION POLYMERS CONFERENCE, October 3-5, 1981, London Proceedings... London: Plastic and rubber institute, 1982.
10. BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. Statics for Experimenters: An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building. N Y, 1978.
11. BRASIL. MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA E DO COMÉRCIO. SUPERINTENDÊNCIA DA BORRACHA. Curso básico em tecnologia de elastômeros. s.l, s.d. v. I - VI., 1981
12. CAIN, M.E.; KNIGHT, G.T.; LEWIS, P.M.; SAVILLE, B. Development of network-bound anti-oxidants for improved ageing of natural rubber. J. Rubb. Res. Inst., v. 22, n. 3, p. 289-99. 1969.
13. CHEN SHOONG CHIN, "Synthesis and Characterization of Polyurethane/clay", The University of Queensland, 2002
14. Chenggang Chen, Epoxy layered-silicate nanocomposites, El sevier, 2003.
15. CHIRINOS, H.D. Fabricação de luvas cirúrgicas com látex de borracha natural vulcanizado com raios gama. São Paulo: 1995. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
16. CHIRINOS, H.D.; GUEDES, S.M.L. The manufacture of surgical gloves using rnr: parameters of the coagulant dipping process. Braziliam J. Chem. Eng., v. 15, n. 04, p. 334-42, 1998.

17. COLIN, W. E. Developments in Rubber and Rubber Composites - 1. Great Britian, p. 79-86, 1980.
18. D.R. PAUL, "Nylon 6 nanocomposites by melt compounding", 2000.
19. DANIEL I.M., "Processing and Characterization of Epoxy/clay nanocomposite", Society for Experimental Mechanics, 2003.
20. DERJAGUIM, B.V.; LANDAU, L. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charges particules in solutions of electrolytes. Acta Physiochim, n. 14, p. 633, 1941.
21. DOLOZIER, D.M.; ORWOLL, R.A.; CAHOON, I.F.; JHONSTON , N.L.; AMITHM, J.G.; CONNELL, J.W. Polymer, 43, 813, 2002.
22. DR. SAM J. DAHMAN, Developments in Nanocomposites for Barrier Applications, I Prime Workshop, UM, March 10, 2005.
23. ELPASS, C.W.; PEIFFER, D.G.; KRESGE, E.N.; HSIEH, D.T.; CHLUDZINSKI, J.J.; LIANG, K.S. "Nanocomposite Materials" US Pat. 5.883.173; 1999.
24. FEENEY, C. A., FARRELL, M., TANNERT, K., GOLDBERG, H. A., LU, M., GRAH, M. D., STEINER, W. G., WINSTON, P. B., Barrier coating of an elastomer and a dispersed layered filler in a liquid carrier and coated articles, Patent Number: US 6 232 389, 2000.
25. GALEMBECK, F.; VALADARES, L.F.; RIPPEL, M.M.; MURAKAMI, M.M. "Produção de nanocompósitos de Termoplásticos ou Elastômeros com argilas intercaladas ou esfoliadas, a partir de látices". INPI, PI 301193; 2003.

26. GAZELEY, K.F. Factors influencing interlayer adhesion in dipped NR latex films. In: EMULSION POLYMER CONFERENCE, London. Proceedings... London: Plastics and Rubber Institute, 1982. p. 362-65.
27. GAZELEY, K.F.; GORTON, A.D.T.; PENDLE, T.D. Natural rubber science and technology: latex concentrates - properties and composition. Roberts A.D. Edition, 1990.
28. GAZOTTI, W.A.Jr.; RODRIGUEZ, M.A.; MARCO-A de PAOLI. Estabilidade de compostos de borracha de EPDM e de borracha natural perante solução de glutaraldeído. Polímeros: Ciência e Tecnologia. Ano II, n. 1, p. 26-30, 1992.
29. GEORGE R. ALTHER, "Removing oils from water with organoclays", American Water Works Association. Journal, 2002, pg. 115.
30. GIANNELIS, E. "Polymer Layered Silicate Nanocomposites" Adv. Mater. 29 (8) 1996.
31. GILMAN, J. W., JACKSON, C. L., MORGAN, A. B., HARRIS, R. J., MANIAS, E. GIANNELIS, E. P., WUTHENOW, M., HILTON, D., PHILLIPS, S. H., Flammability properties of polymer-layered-silicate nanocomposites. Polypropylene and polystyrene nanocomposites, Chem. Mater., v.12, p.1866-73, 2000.
32. GORTON, A.D.T. Latex dipping I: relationship between dwell time, latex compound viscosity and deposit thickness. J. Rubb. Rest. Inst. n. 20 p. 27, 1968.

33. GORTON, A.D.T. Latex dipping II: development of the theory of deposition of rubber and the influence of coagulant. *J. Rubb. Rest. Inst.*, n. 23, p. 263, 1973.
34. GORTON, A.D.T.; PENDLE, T.D. Developments in the heat-sensitisation of NR latex mixes. In: INTERNATIONAL RUBBER CONFERENCE, London. Proceedings... Venice, 1982.
35. HOUWINK, R. Elasticity, plasticity and structure of matter. Dover, N. Y.: Horwood, 1958.
36. [http://www.upv.es/informa/info/DIMM/index\\_2f200c.html](http://www.upv.es/informa/info/DIMM/index_2f200c.html)
37. HYUN, J., "Mechanism of exfoliation of nanoclays particles in epoxy-clay", University of Akron, 2002.
38. ISIL ISIK, "Impact modified epoxy/montmorillonita nanocomposites: synthesis and characterization", El sevier, 2003.
39. JAY, E. S. Latex allergy – the US medical experience. Vrije Universiteit: Amsterdam. 1993. Latex protein allergy: the present position.
40. JEON, H.S.; RAMESHWARAM, J.K.; KIM, G.; WEINKAUF, D.H. *Polymer*. 44, 5749. 2003.
41. JOLY, S., GAUNAUD, G., OLLITRAULT, R., BOKOBZA, L., MARK, J. E., Organically modified layered silicates as reinforcing fillers for natural rubber, *Chem. Mater.*, v.14, p.4202-08, 2002.

42. KAMIGAITO, O.; FUKUSHIA, Y.; DOI, H. "Composite Material Composed of Clay Mineral and Organic High Polymer and Method for Producing the Same" US Pat. 4.472.538; 1984.
43. KLEIN, P. Making Rubber Goods of Latex by Electro-Deposition. Rubber Industry, v.4, n<sup>o</sup> 4, p. 343-51, 1928.
44. KOJIMA, Y, USUKI, A. KAWASUMI, M., OKADA, A., FUKUSHIMA, Y., KURAUCHI, T., KAMIGAITO, O., Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid, J. Mater. Res., v.8, n.5, p.1185-89, 1993.
45. KOJIMA, Y, USUKI, A. KAWASUMI, M., OKADA, A., KURAUCHI, T., KAMIGAITO, O., One-pot synthesis of nylon 6-clay hybrid, J. Polym. Sci., v.31, p.1755-58, 1993.
46. KOJIMA, Y., FUKUMORI, K., USUKI, A., OKADA, A., KURAUCHI, T., Gas permeabilities in rubber clay hybrid, J. Mater. Sci. Lett., v. 12, p.889-890, 1993.
47. KONTA, J., Clay and man: Clay raw materials in the service of man, Appl. Clay Sci., v.10, p.275-335, 1995.
48. LEBARON , P.C.; WANG, Z.; PINNAVAIA, T.J. "Polymer-layered Silicate Nanocomposites: an Overview". Appl.Clay Sci. 11 (15) 1999.
49. LEBRAS, J. Fundamentos de ciencia y tecnologia del caucho. 3 ed. São Paulo: Editorial Gustavo Gili S. A., 1960.
50. LEE SY, "Sorption of hydrophobic organic compounds onto organoclays", 2003.

51. M. CRUZ-GUZMÁN, "Heavy Metal Adsorption by Montmorillonites Modified with Natural Organic Cations", *Soil Science Society of America Journal*, 2006, pg. 215.
52. MADGE, E. W. *Latex foam rubber*. London: McLaren, 1962
53. MASON, P.; THROWER, E. N.; SMITH, L. M. The influence of rubber on the brittleness and viscosity of bituminous materials. *J. Appl. Chem.*, n. 7, p. 451, 1957.
54. McROBERTS, T.S. Stability of ammoniated latex and soap-stabilized emulsions in the presence of complex zinc salts. In: 3<sup>rd</sup> RUBBER TECHNOLOGICAL CONFERENCE. London. Proceedings... Cambridge: W. Heffer, 1954. p. 38
55. MOHID, N.; MAKUUCHI, K.; YOSHI, F.; ISHIGAKI, I. Characterization of NR latex and vulcanization: effect of non-rubber components on sensitized RVNRL. Japan, January 1990. (JAERI-M-89-228).
56. MOORE, D. M., REYNOLDS, R. C. J., *X-Ray diffraction and the identification and the analysis of clay minerals*, Oxford University Press, 378p., 1997.
57. MOORE, D. M., REYNOLDS, R. C. J., *X-Ray diffraction and the identification and the analysis of clay minerals*, Oxford University Press, 378p., 1997.
58. MULLINS, L. Natural rubber in asphalt pavements. *NR. Technol.* n. 23, p. 1-17, 1971.
59. MULLINS, L., The technical merits of rubber as an additive to road binders: the present position. In: *NATURAL RUBBER CONFERENCE*,. Malaysia.

- Proceedings...., Kuala Lumpur: Rubber Research Institute of Malaysia, 1960.  
p. 978
60. NEWMAN, A. C. D., Chemistry of clay and clay minerals, Longman Scientific & Technical, 480p., 1987.
  61. OKADA, A., FUKUSHIMA, Y., KAWASUMI, M., INAGAKI, S., USUKI, A., SUGIYAMA, S., KURAUCHI, T., KAMIGAITO, O., Composite material and process to obtain the same, Patent Number: US 4.739.007, 1988.
  62. PITKETHLY MICHAEL, "Nanomaterials – the driving force", El sevier, 2004
  63. RATNA D., "Clay-reinforced epoxy nanocomposites", Monash University, 2002.
  64. RAY RUSSELL-FELL. Latex protein allergy: Introductory paper. Vrije Universiteit: Amsterdam. 1993. Latex protein allergy: the present position.
  65. RAY, S. S., OKAMOTO, M., Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, Progr. Polym. Sci., v.28, p.1539-641, 2003.
  66. RAY, S.S.; OKAMOTO, M. "Polymer/layered Silicate Nanocomposites: a Review from Preparation to Processing" Prog.Polym.Sci. 1539(28) 2003.
  67. RAYMOND, B. & SEYMOUR, C.E.C. Jr Polymer Chemistry an Introduction, 2 ed. New York, 1987, p. 200-7. Mac-Graw Hill.
  68. Revista PlastUnivers de Interempresas, "La nanotecnología con Polímeros cosecha sus primeros éxitos comerciales, 2004.

69. RHODES, E. the viscosity of preserved and concentrated latex II: viscosity-temperature relationship of latex. J. Rubber Res. Inst. Malaya, n. 9, p. 189-99, 1939.
70. RHODES, E.; SMITH, H.F. The viscosity of preserved and concentrated latex I: relation between dry rubber content and viscosity. J. Rubber Res. Inst. Malaya, n. 9, p. 171-88, 1939.
71. ROLF MÜLHAUPT, , "La nanotecnología con Polímeros cosecha sus primeros éxitos comerciales", Revista PlastUnivers de Interempresas, 2004.
72. ROY, G. O. Origin and source of latex protein allergy. Vrije Universiteit: Amsterdam. 1993. Latex protein allergy: the present position.
73. SANTOS P. S., Tecnologia de argilas aplicada às argilas brasileiras, Editora da USP, São Paulo, v.1-2, 802p., 1975.
74. SCHMIDT, D., SHAH, D., GIANNELIS E.P., New advances in polymer/layered silicate nanocomposites, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., v.6, p.205-212, 2002.
75. SHAW, D. J. Introdução à química dos colóides. São Paulo, SP: Ed. Edgard Blucher Ltd., 1995.
76. SHEN, Z.; SIMON, G.P.; CHENG, Y.B. "Nanocomposites of Poly(methyl methacrylate) and Organically Modified Layered Silicates by Melt Intercalation" J.Appl.Polymer Sci. 2101(92) 2004.
77. SIVAGURUNATHAN, L.; BLACKLEY, D. C.; GORTON, A. D. T., Heat-sensitive natural rubber latex concentrate. In: INTERNATIONAL RUBBER

CONFERENCE, Proceedings... Sri Lanka: Plastics and Rubber Institute, 1985

78. SMITH, H.F. The viscosity of preserved and concentrated latex. III. relationship of viscosity to temperature and dry-rubber-content. J. Rubber Res. Inst., n. 11, p. 44-58, 1941.
79. SOUTHORN, W.A.; ESAH YIP. Latex flow studies III: electrostatic considerations in the colloidal stability of fresh hevea latex. J. Rubber Res. Inst., v. 20, n. 4, p. 201-15, 1968.
80. TALALAY, L. & WATERS, G. F., Latex foam rubber, USP., 2, 984, 1983
81. Tantatherdtam, R. Reinforcement of natural rubber latex by nanosize montmorillonite clay, PhD Thesis, Pennsylvania State University, 2003.
82. THOMPSON, P.D. Natural rubber as an additive to road materials. Rubb. J., v. 149, n. 5, p. 135, 1971.
83. THOMPSON, P.D. Natural rubber in road surfacings. Hertford: 1964 (MRPRA-Technical Bulletin-9).
84. USUKI, A. KAWASUMI, M., KOJIMA, Y., OKADA, A., KURAUCHI, T., KAMIGAITO, O., Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for  $\omega$ -amino acids by  $\epsilon$ - caprolactam, J. Mater. Res., v.8, n.5, p.1174-78, 1993.
85. USUKI, A. KOJIMA, Y., KAWASUMI, M., OKADA, A., FUKUSHIMA, Y., KURAUCHI, T., KAMIGAITO, O., Synthesis of nylon 6-clay hybrid, J. Mater. Res., v.8, n.5, p.1179-84, 1993.

86. VAIA R.A., "Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates", Cornell University, 1994.
87. VALADARES, L.F., LEITE, C.A.P., GALEMBECK, F. "Preparation of natural rubber-montmorillonite nanocomposite in aqueous medium: evidence for polymer-platelet adhesion" *Polymer* 672(47) 2006.
88. VARGHESE, S., GATOS, K. G., APOSTOLOV A. A., KARGER-KOCSIS, J., Morphology and mechanical properties of layered silicate reinforced natural and polyurethane rubber blends produced by latex compounding, *J. Appl. Polym. Sci.*, v.92, n.1, p.543-51, 2004.
89. VARGHESE, S., KARGER-KOCSIS, J., Natural Rubber-based nanocomposites by latex compounding with layered silicates, *Polymer*, v.44, p.4921-27, 2003.
90. VERHAAR, G. The Structure of hevea latex and its viscosity II. *Rubber Chem. Tech.*, n. 29, p. 1484-95, 1956.
91. VERHAAR, G. The structure and viscosity of hevea latex I. *Rubber Chem. Tech.*, n. 29, p. 1474-83, 1956.
92. VERWEY, E.J.W.; OVERBEEK, J.Th.G. Theory of the stability of lyophobic colloids. Amsterdam: Elsevier, 1948.
93. VILLAR, G. E. Coloides. Montevideo, Uruguay: McGraw-Hill, 1863.
94. VINEETA NIGAM, "Epoxy-montmorillonite clay nanocomposites: Synthesis and characterization", *Journal applied polymer science*, 2004

95. VU, T. Y., MARK, J. E., PHAM, L. H., ENGELHARTD, M., Clay nanolayer reinforcement of cis-1, 4-polyisoprene and epoxidized natural rubber, *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 82, p.1391-403, 2001.
96. WANG, Y., ZHANG, L., TANG, C., YU, D. Preparation and characterization of rubber-clay nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 78, p.1879-83, 2000.
97. WU, Y., ZHANG, L. WANG, Y., LIANG, Y., YU, D., Structure of carboxylated acrylonitrile-butadiene rubber (CNBR)-clay nanocomposites by co-coagulating rubber latex and clay aqueous suspension, *J. Appl. Polym. Sci.*, v.82, p.2842-48, 2001.
98. WU, Y.P.; WANG, Y.Q.; ZHANG, H.F.; WANG, Y.Z.; YU, D.S.; ZHANG, L.Q.; YANG, J. "Rubber-preistine clay nanocomposite prepared by co-coagulating latex and clay suspension" *Comp.Sci.Technol.* 1195 (65) 2005.
99. ZHANG, L., WANG, Y., WANG, Y., SUI, Y., YU, D., Morphology and mechanical properties of clay/styrene-butadiene rubber nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, v.78, p.1873-78, 2000.

## LISTA DE TABLAS

- Tabla 1 : Procesos de concentración del látex.
- Tabla 2 : Procesos de coacervación del látex.
- Tabla 3 : Tipos de agentes empleados en los procesos de coagulación del látex.
- Tabla 4 : Condiciones de preparación y cantidades de reactivos utilizadas en las muestras de la planificación factorial.
- Tabla 5 : Caracterización de los latices
- Tabla 6 : Efecto de la diluición del nanocompuesto.
- Tabla 7 : Efecto del tipo de arcilla en el comportamiento viscosimétrico del nanocompuesto.
- Tabla 8 : Efecto del KOH.
- Tabla 9 : Efecto de la concentración del KOH y de la tasa de cisallamiento en la viscosidad del nanocompuesto de látex, cPs.
- Tabla 10 : Efecto de la concentración del KOH en el comportamiento reológico del nanocompuesto de látex.
- Tabla 11 : Comportamiento reológico del nanocompuesto de látex en función de la concentración de caucho seco.
- Tabla 12 : Efecto de la concentración de caucho seco y de la temperatura en la viscosidad relativa del nanocompuesto de látex.
- Tabla 13 : Aumento de masa del caucho y de las muestras en 10 y 20 minutos medidos en los ensaios de sorción.
- Tabla 14 : Modulo, estiramiento máximo y tensión en la ruptura del caucho puro y de nanocompuesto.
- Tabla 15 : Propiedades mecánicas de cauchos, plasticos y nanocompuestos.
- Tabla 16 : Intervalos de temperatura donde ocurren pérdidas de masa y las temperaturas donde ocurre la máxima pérdida.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 : Proceso de intercambio de cationes inorgánicos por cationes orgánicos [Chen, 2002].
- Figura 2 : Camino tortuoso para el oxígeno evitando atravesar el film de un nanocompuesto [Sam J. Dahman, 2005].
- Figura 3 : Poli (cis-1,4- isopreno).
- Figura 4 : Representación de las cargas eléctricas en la partícula de caucho del látex.
- Figura 5 : Ilustración esquemática de la estructura de la arcilla montmorillonita.
- Figura 6 : Ilustración esquemática de la estructura interna de algunos nanocompuestos de polímeros arcillas [Ray, 2003].
- Figura 7 : Diagrama de depósito de caucho en el proceso de inmersión con coagulante [Gorton, 1973].
- Figura 8 : Diagrama de flujo de las operaciones para la obtención de nanocompuesto de caucho reforzado.
- Figura 9 : Condiciones de preparación de las muestras en la planificación factorial.
- Figura 10 : Difractogramas de rayos X de la Cloisite- $\text{Na}^+$  obtenido por el método del polvo y por el método de la sedimentación.
- Figura 11 : Morfología de las láminas de arcilla mostrada por SEM.
- Figura 12 : Imagen de campo claro obtenida por microscopía electrónica de transmisión mostrando la morfología laminar de la arcilla.
- Figura 13 : Micrografías de barrido por emisión de campo de la arcilla pulverizada sobre una lámina de carbono. Los cuadrados y las flechas rojas indican regiones ampliadas y las flechas amarillas indican distancias medidas en esas imágenes.
- Figura 14 : Fotografía de las muestras obtenidas en el plano factorial.

- Figura 15 : Microtomografía de secciones transversais de : (a) muestra 5, (b) muestra 5N.
- Figura 16 : Difractograma de rayos X de las muestras de los nanocompuestos y de la arcilla.
- Figura 17 : Imágenes de campo claro, obtenidas por TEM, de la muestra 1 (5 phr de arcilla).
- Figura 18 : Micrografía electrónica de transmisión de la muestra 6 (30 phr de arcilla).
- Figura 19 : Efecto de la dilución en la viscosidad del nanocompuesto,  $\eta_{(25^{\circ}\text{C}, 30\text{rpm})}$ .
- Figura 20 : Efecto del tipo de arcilla en la viscosidad aparente del nanocompuesto.
- Figura 21 : Viscosidad dinámica del nanocompuesto en función de la concentración de montmorillonita sodica.
- Figura 22 : Viscosidad dinámica del nanocompuesto de látex en función de la concentración del proenol.
- Figura 23 : Efecto de la concentración de KOH en la viscosidad del nanocompuesto de látex,  $\eta_{(25^{\circ}\text{C}, 30\text{rpm})}$ .
- Figura 24 : Efecto de la concentración del KOH en la viscosidad aparente del nanocompuesto de látex.
- Figura 25 : Efecto de la concentración del KOH y de la tasa de cisallamiento en la viscosidad del nanocompuesto de látex.
- Figura 26 : Efecto de la concentración de caucho seco en el comportamiento reológico del nanocompuesto de látex, 25°C.
- Figura 27 : Viscosidad aparente del nanocompuesto de látex en función de la concentración de caucho seco ( $\blacktriangledown$ ), 25°C; y para diferentes temperaturas ( $\bullet$ ).
- Figura 28 : Sorción de xileno en los nanocompuestos y en el caucho natural.
- Figura 29 : Estiramiento en las direcciones x, y, z durante la sorción de xileno en función del tiempo.

Figura 30 : Curvas de tensión-deformación del caucho natural y de todos los nanocompuestos de la planificación factorial.

Figura 31 : Curvas termogravimétricas indicando el inicio de la degradación.

Figura 32 : Curvas de torque y temperatura en función del tiempo de procesamiento de los nanocompuestos con 5phr y 30phr de arcilla.

Figura 33 : (a) nanocompuesto de 30phr finamente divididas para cargar al mezclador interno, (b) nanocompuesto de 5phr después del procesamiento, (c) nanocompuesto de 30phr después del procesamiento.

## LISTA DE ABREVIACIONES

<b>A, K, a, b</b>	Constantes.
<b>A<sub>0</sub></b>	Area transversal del cuerpo de prueba.
<b>A<sub>anular</sub></b>	Sección anular entre los tubos concéntricos, (cm <sup>2</sup> ).
<b>AIEA</b>	Agencia Internacional de Energia Atómica (IAEA – <i>International Atomic Energy Agency</i> ).
<b>ASTM</b>	<i>American Standard Testing Materials</i> .
<b>BS</b>	Concentración de caucho seco, (phr).
<b>CP</b>	Cuerpos de prueba.
<b>DAHQ</b>	Hidroquinona de 2,5-di-tert-pentano.
<b>DP</b>	Deformación permanente.
<b>d<sub>hkl</sub></b>	Planos cristalograficos.
<b>E</b>	Espesor del depósito de caucho, (mm).
<b>E<sub>c</sub></b>	Espesor del depósito de coagulante, (mm).
<b>ep</b>	Error puro.
<b>F</b>	Fuerza aplicada:
<b>FESEM</b>	Análise de microscopia electrónica de barrido por emisión de campo.
<b>H</b>	Presión hidrostática, (m).
<b>HA</b>	Alto contenido de amoniáco.
<b>L</b>	Longitud de la región útil del cuerpo de prueba.
<b>L<sub>0</sub></b>	Longitud inicial de la región útil del cuerpo de prueba.
<b>Im</b>	Intensidad máxima
<b>IPT</b>	Instituto de Investigaciones Tecnológicas
<b>k</b>	Grado de Consistència.
<b>kT</b>	Energia debida al movimiento browniano.
<b>M</b>	Constante fija para cada látex o mezcla de látex-água y que es igual a la media del $\log (\eta/\eta_w)$ .
<b>M</b>	Módulo a 500%, (Mpa).
<b>M<sub>muestra</sub></b>	Masa de la muestra, (g).
<b>M<sub>coágulo</sub></b>	Masa del coágulo, (g).

$M_{arcilla}$	Masa de arcilla.
$M_{latex}$	Masa de latex.
$M_{agua}$	Masa de agua.
<b>MQ</b>	Média cuadrática.
$M_{seco}$	Masa del caucho, (g).
<b>mi</b>	Masa inicial del compuesto.
<b>mx</b>	Masa media después de un tiempo x.
<b>N</b>	Índice de comportamiento del fluido o índice pseudoplástico.
<b>NPG</b>	Dimetacrilato de neopentilglicol.
<b>P</b>	Nivel de significancia.
<b>PH</b>	Molécula polimérica.
<b>Phr</b>	Porcentaje de caucho seco (per hundred rubber).
<b>PPG</b>	Polipropileno glicol.
<b>Pr</b>	Cadena protéica.
<b>PVME</b>	Poli (éter de metil vinil).
<b>R</b>	Radio del capilar, (mm).
<b>R</b>	Regresión.
<b>Red</b>	Resíduos.
<b>RSM</b>	Metodología de superficie de respuesta (Response Surface Methodology).
<b>RT</b>	Resistencia a la tracción en la ruptura, (Mpa).
$R_w$	Razón entre las concentraciones de caucho seco y del suero, $BS / (100 - BS)$ .
<b>SEM</b>	Microscopia Electronica de Barrido.
<b>ST</b>	Cantidad de sólidos totales, (%).
<b>t</b>	Tiempo de permanencia, (s).
<b>T</b>	Temperatura en la distancia x a partir del tiempo t, (°C).
$T_0$	Temperatura inicial del compuesto de látex, (°C).
<b>TEM</b>	Microscopia Electrónica de Transmisión.
<b>TG</b>	Termogravimetria.
$T_s$	Temperatura superficial del molde, (°C).
<b>Vs</b>	Volumen de material intumescido.
<b>X</b>	Distancia a partir de la superficie, (mm).

XRD	Difractometría de Rayos X.
ZOA	Complejo formado entre el óxido de zinc con la sal de amoníaco.

### Letras Griegas

$\sigma_{nominal}$	Tensión nominal
$\varepsilon$	Deformación
$\dot{\gamma}$	Tasa de Cisallamiento, ( $s^{-1}$ ).
$\lambda$	Longitud de onda
$\rho_{polimero}$	Densidad del polímero.
$\rho_{xileno}$	Densidad del xileno
$\phi$	Diámetro del hilo seco, (mm).
$\eta$	Viscosidad, (cPs).
$\eta_a$	Viscosidad aparente del nanocompuesto de látex, (cPs).
$\eta_{rel}$	Viscosidad relativa del nanocompuesto de latex.
$\eta_u$	Viscosidad del látex a la temperatura $u$ , (cPs).
$\eta_w$	Viscosidad del agua, (cPs).
$\eta_{wu}$	Viscosidad del agua a la temperatura $u$ , (cPs).
$\beta$	Difusión térmica del látex, ( $mm^2/s$ ).
$\Delta T$	Diferencia de temperatura, ( $^{\circ}C$ ).
$\tau$	Tensión de cisallamiento, (Pa).
$\bar{\tau}_y$	Tensión de fluides, (Pa).

## APENDICES

### Cálculo de la planificación factorial

Los efectos de las variables de proceso en la preparación del nanocompuesto sobre las propiedades observadas fueron calculadas mediante la diferencia de las medias de los resultados obtenidos en los diferentes niveles. La media y los efectos calculados a partir del aumento de masa de los materiales, durante el ensayo de sorción, se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1 : Efectos calculados en los ensayos de sorción.

Ítem	Aumento de masa en 10min, %	Aumento de masa en 20min, %
Média	282	451
Temperatura	-91	-122
Dispensor	-53	-47
Cantidad de arcilla	-324	-549
Temperatura vs. Dispensor	-30	-31
Temperatura vs. Cantidad de arcilla	93	123
Dispensor vs. Cantidad de arcilla	62	78
Temperatura vs. Dispensor vs. Cantidad de arcilla	46	55

Se observa que la cantidad de arcilla es la variable de proceso que ejerce mayor efecto sobre el aumento de la masa. El análisis por medio de gráficos normales es una técnica para distinguir, en los resultados de cualquier planificación, los valores que corresponden realmente a los efectos de aquellos otros valores que corresponden al ruido. Así se construyeron gráficos de los valores de los efectos versus el resultado de una distribución normal standarisada, que se muestran en la siguientes Figura 1:

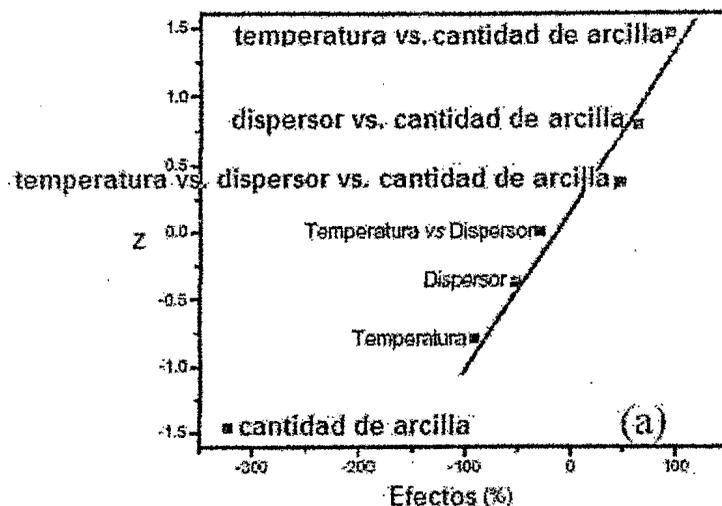


Figura 1: Grafico normal de los efectos observados en los ensayos de sorción para 10 minutos.(a).

Se observa que los puntos centrales se ajustan muy bien a una recta, prácticamente sobre el punto cero del eje de las abscisas, o sea, no representan efectos significativos. Igualmente se realizarón con las curvas de tracción que se muestran a seguir.

Tabla 2 : Efectos calculados en los ensayos de tracción

Item	Modulo de Young, MPa.	Estiramiento max.	Tensión en la ruptura, MPa.
Média	114.5	416.2	6.18
Temperatura	-12	-14.2	-0.67
Dispersor	-10.5	41.1	0.21
Cantidad de arcilla	219.4	-341.6	3.65
Temperatura vs. Dispersor	-1.9	36.6	0.09
Temperatura vs. Cantidad de arcilla	-10.7	19.4	0.54
Dispersor vs. Cantidad de arcilla	-7.2	-37.9	-0.12
Temperatura vc. Dispersor vs. Cantidad de arcilla	-0.6	-33.2	-0.16

Se observa que la cantidad de arcilla es el parámetro que tiene mayor efecto sobre todas las respuestas medidas en los ensayos de tracción y es por lo tanto el efecto mas importante.

### Comportamiento reológico del nanocompuesto de latex en función de la concentración de caucho seco.

Las Tablas 1 hasta 7 corresponden a las muestras de las mezclas de nanocompuesto de látex-água con concentraciones de cantidad de caucho seco de 60.44% hasta 37.24%. Se presentan los valores de la  $\tau_{(25^{\circ}\text{C})}$  en función de la  $\dot{\gamma}$ .

TABLA 1 – Muestra con concentración de caucho seco 60.44%.

Tasa de cisallamiento $(\dot{\gamma})$		Tensión de cisallamiento - $\tau_{(25^{\circ}\text{C})}$
$(\text{s}^{-1})$	(rpm)	(Pa)
0.36	0.3	38.40
0.73	0.6	43.87
1.83	1.5	55.08
3.67	3.0	86.87
7.34	6.0	137.01
14.68	12	224.60
36.71	30	439.30
73.42	60	734.20

TABLA 2 – Muestra con concentración de caucho seco 59.54%.

Tasa de cisallamiento $(\dot{\gamma})$		Tensión de cisallamiento - $\tau_{(25^{\circ}\text{C})}$
(s <sup>-1</sup> )	(rpm)	(Pa)
0.36	0.3	30.07
0.73	0.6	40.22
1.83	1.5	54.35
3.67	3.0	77.07
7.34	6.0	122.83
14.68	12	198.18
36.71	30	384.23
73.42	60	648.30

TABLA 3 – Muestra con concentración de caucho seco 56.0%.

Tasa de cisallamiento $(\dot{\gamma})$		Tensión de cisallamiento - $\tau_{(25^{\circ}\text{C})}$
(s <sup>-1</sup> )	(rpm)	(Pa)
0.36	0.3	14.44
0.73	0.6	17.52
1.83	1.5	18.30
3.67	3.0	29.43
7.34	6.0	52.70
14.68	12	80.89
36.71	30	170.46
73.42	60	296.37

TABLA 4 – Muestra con concentración de caucho seco 51.7%.

Tasa de cisallamiento $\dot{\gamma}$		Tensión de cisallamiento - $\tau_{(25^{\circ}\text{C})}$
(s <sup>-1</sup> )	(rpm)	(Pa)
0.36	0.3	10.84
0.73	0.6	7.29
1.83	1.5	16.16
3.67	3.0	12.93
7.34	6.0	13.68
14.68	12	28.63
36.71	30	66.20
73.42	60	163.48

TABLA 5 – Muestra con concentración de caucho seco 44.7%.

Tasa de cisallamiento $\dot{\gamma}$		Tensión de cisallamiento - $\tau_{(25^{\circ}\text{C})}$
(s <sup>-1</sup> )	(rpm)	(Pa)
0.36	0.3	3.6
0.73	0.6	5.62
1.83	1.5	3.76
3.67	3.0	5.14
7.34	6.0	10.33
14.68	12	18.11
36.71	30	38.55
73.42	60	78.80

TABLA 6 – Muestra con concentración de caucho seco 43.7%.

Tasa de cisallamiento $(\dot{\gamma})$		Tensión de cisallamiento - $\tau_{(25^{\circ}\text{C})}$
$(\text{s}^{-1})$	(rpm)	(Pa)
0.36	0.3	4.50
0.73	0.6	4.48
1.83	1.5	4.94
3.67	3.0	6.66
7.34	6.0	10.33
14.68	12	15.66
36.71	30	45.15
73.42	60	66.74

TABLA 7 – Muestra con concentración de caucho seco 37.2%.

Tasa de cisallamiento $(\dot{\gamma})$		Tensión de cisallamiento - $\tau_{(25^{\circ}\text{C})}$
$(\text{s}^{-1})$	(rpm)	(Pa)
0.36	0.3	3.67
0.73	0.6	3.17
1.83	1.5	2.68
3.67	3.0	6.12
7.34	6.0	7.60
14.68	12	13.73
36.71	30	32.13
73.42	60	52.47