



UNIVERSIDAD DE CHILE

Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas

Departamento de Química Orgánica y Físicoquímica

Laboratorio de Polímeros.

“Preparación y Estudio de Propiedades en Nanocompuestos de Caucho Natural con Refuerzo Híbrido de Montmorillonita y Nanotubos de Carbono de Pared Múltiple.”

Memoria para optar al Título Profesional de Químico.

CARLA ANDREA CASTILLO DURÁN.

Una firma manuscrita en tinta azul, que parece ser la del Dr. Mehrdad Yazdani-Pedram Zobeiri, rodeada por un óvalo azul.

Profesor Patrocinante y Director de Memoria.

Dr. Mehrdad Yazdani-Pedram Zobeiri

Santiago, Chile.

Enero 2014.

DEDICATORIA

A la mujer que ha dado todo por mí, quien me ha apoyado en todos los procesos y decisiones que he tomado en lo que llevo de vida, ella que ha creído siempre en mis capacidades, un ejemplo de perseverancia y entrega de amor incondicional. Te amo Mamá, sin ti esto no habría sido posible.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Mehrdad Yazdani–Pedram Zobeiri, por darme la oportunidad de trabajar en este proyecto, gracias por la paciencia y comprensión que he recibido durante el desarrollo de este trabajo.

A todos los que han formado parte de este proceso, ya que sin ustedes me habría vuelto loca.

A Héctor por su ayuda en la realización de este trabajo y el tiempo que dedico en su desarrollo.

A Sebastián, gracias por nunca dudar que esto es posible y por creer en mis capacidades.

EXPOSICIÓN DE RESULTADOS Y FINANCIAMIENTO

Esta memoria ha sido financiada por CONICYT, a través de proyecto FONDECYT 1131139.

Los resultados obtenidos en el desarrollo de ésta tesis han sido presentado en:

“PROPIEDADES MECÁNICAS DE NANOCOMPÓSITOS HÍBRIDOS DE CAUCHO NATURAL/NANOTUBOS DE CARBONO/MONTMORILLONITA”

Carla Castillo Durán, Mehrdad Yazdani–Pedram, Héctor Aguilar. XXX Jornadas Chilenas de Química, 12 – 15 de Noviembre de 2013, Pucón, Chile.

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	1
2. MARCO TEORICO	5
2.1. Nanocompósitos	6
2.2. Nanorefuerzos	9
2.2.1. Arcillas.....	9
2.2.2. Nanotubos de carbono (CNT)	13
2.3. Elastómeros.....	17
2.3.1. Caucho.....	17
2.3.2. Látex de caucho	19
2.4. Métodos para la preparación de nanocompósitos	20
2.5. Efecto sinérgico	21
2.6. Técnicas de caracterización	23
2.6.1. Ensayo de esfuerzo – deformación.....	23
2.6.2. Difracción de rayos X (DRX)	23
2.6.3. Espectroscopia Raman	24
2.6.4. Análisis termogravimétrico (TGA).....	24
2.6.5. Análisis mecanodinámico (DMA).....	25
2.6.6. Espectroscopia dieléctrica.....	27
3. OBJETIVOS.....	29
3.1. Objetivo General.....	29
3.2. Objetivos Específicos.....	29
4. MATERIALES Y EQUIPOS	30
4.1. Materiales y reactivos	30
4.2. Equipos.....	31
5. PARTE EXPERIMENTAL	32
5.1. Estudio de Arcillas	32
5.2. Preparación nanocompósitos con refuerzo híbrido.....	32

5.3. Métodos instrumentales.....	33
5.3.1. Ensayo de esfuerzo – deformación.....	33
5.3.2. Difracción de rayos X (DRX)	34
5.3.3. Espectroscopia Raman	34
5.3.4. Microscopia de transmisión electrónica (TEM).....	34
5.3.5. Análisis termogravimétrico (TGA).....	34
5.3.6. Análisis mecanodinámico (DMA).....	35
5.3.7. Espectroscopia dieléctrica.....	35
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	36
6.1. Nanocompósitos de caucho natural/arcilla comercial y caucho natural/arcilla nacional.....	36
6.2. Nanocompósitos con refuerzo híbrido	38
6.3. Estudio de refuerzos	43
6.4. Ensayos de caracterización.....	46
6.4.1. Espectroscopia Raman	46
6.4.2. Difracción de rayos X (DRX)	48
6.4.3. Microscopia de transmisión electrónica (TEM).....	50
6.4.4. Análisis termogravimétrico (TGA).....	50
6.4.5. Análisis mecanodinámico (DMA).....	52
6.4.6. Espectroscopia dieléctrica.....	54
7. CONCLUSIONES	56
8. BIBLIOGRAFÍA	58

INDICE DE FIGURAS

Figura.	Descripción de la figura.	Página.
1	Estructura general de un material compuesto.	6
2	Tipos de materiales nanoescala.	8
3	Estructura de la montmorillonita (filosilicato 2:1).	11
4	Morfología de nanocompósitos polímero – arcilla: (a) Tactoide; (b) intercalado y (c) exfoliado.	13
5	Estructura de diferentes alótropos de carbono: a) lámina de grafeno; b) SWCNT zigzag; c) SWCNT quirál; d) SWCNT armchair y e) MWCNT.	14
6	Estructura molecular del caucho natural en su forma cis y trans.	19
7	Modelo para la estructura de la superficie de la partícula de látex de caucho; a) vista superior de la partícula de NR y b) sección transversal de la partícula de NR.	20
8	Espectro típico de la parte real de la conductividad eléctrica.	28
9	Módulo de tensión de nanocompósitos de NR/MMT y NR/MMTN: a) al 100 % de deformación (E100), b) al 200 % de deformación (E200) y c) al 300 % de deformación (E300) en función del contenido de arcilla.	37
10	Módulo de tensión de nanocompósitos de NR/MMT/MWCNT y NR/MMTN/MWCNT: a) al 100 % de deformación (E100), b) al 200 % de deformación (E200) y c) al 300 % de deformación (E300) en función del contenido de MWCNT.	40
11	(a) Razón de fracción de volumen de MWCNT/arcilla en nanocompósitos híbridos con un contenido constante de arcilla versus el módulo a 100% de deformación; (b) Razón	45

	de fracción de volumen de arcilla/MWCNT en nanocompuestos híbridos con contenido constante de MWCNT versus el módulo a 100% de deformación.	
12	Espectros Raman; a) MWCNT, b) NR, c) NR/MWCNT y d) NR/MWCNT/MMT.	47
13	Difractograma de rayos-X de MMT, nanocompuestos NR/MMT y NR/MMT/MWCNT para un intervalo de ángulo 2θ entre 2 y 20°.	49
14	Micrografías TEM de la muestra de NR/MWCNT/MMT; a) 0,2 μm y b) 0,1 μm	50
15	Análisis termogravimétrico para NR, NR/MMT y NR/MMT/MWCNT; a) Análisis termogravimétrico (TGA) y b) curvas derivada del análisis termogravimétrico (DTG).	51
16	Análisis DMA de NR y diferentes nanocompuestos en base de NR: a) módulo de almacenamiento (E'), b) módulo de pérdida (E'') y c) ángulo de desfase o factor de pérdida ($\tan\delta$).	53
17	Conductividad eléctrica de NR y nanocompuestos de NR medida como función de la frecuencia.	54

INDICE DE TABLAS

Número.	Descripción de la tabla.	Página.
1	Comparación entre SWCNT y MWCNT.	15
2	Análisis certificado de látex de caucho natural prevulcanizado.	30
3	Propiedades de arcilla Cloisite Na ⁺ .	30
4	Especificaciones técnicas de Baytubes® C150.	30
5	Propiedades mecánicas de tensión de nanocompuestos de NR/arcilla comercial (MMT) y NR/arcilla nacional (MMTN).	36
6	Propiedades mecánicas de tensión de nanocompuestos de NR/arcilla comercial (MMT) y NR/arcilla nacional (MMTN).	36
7	Propiedades mecánicas de tensión de nanocompuestos de NR con mezclas de MMT y MWCNT como refuerzos.	38
8	Propiedades mecánicas de tensión de nanocompuestos de NR/MMT y NR/MMT/MWCNT (Tween 80).	42
9	Composición de nanocompuestos de NR y mezclas de MMT con MWCNT como refuerzos híbridos.	44
10	Resumen de propiedades mecánicas de tensión para nanocompuestos de NR/MWCNT, NR/MMT y NR/MWCNT/MMT.	44
11	Bandas más características y desplazamientos Raman para MWCNT y NR.	46
12	Valores de ángulo de difracción y distancia interláminar de la arcilla MMT en nanocompuestos calculados de acuerdo a la ley de Bragg.	49
13	Propiedades térmicas de NR y nanocompuestos de NR/MMT y NR/MMT/MWCNT.	51

ABREVIATURAS

Abreviatura.	Significado.
NR	Caucho natural.
CNT	Nanotubos de carbono.
MWCNT	Nanotubos de carbono de pared múltiple.
MMT	Arcilla Cloisite Na ⁺ .
MMTN	Arcilla nacional (MZL)
phr	Partes por cien de caucho.
TEM	Microscopia de transmisión electrónica
DRX	Difracción de rayos X.
TGA	Análisis termogravimétrico.
DTG	Derivada del análisis termogravimétrico
DMA	Análisis mecanodinámico.

RESUMEN

El uso de agentes de refuerzo en caucho natural permite la obtención de materiales compuestos (compósitos) con características y propiedades mejoradas con respecto al material prístino y su aplicación tecnológica. La mejora en las propiedades por el agente de refuerzo depende principalmente del grado de dispersión del refuerzo, la interacción entre el refuerzo y la matriz, la naturaleza y tipo de refuerzo y el proceso utilizado para la preparación del material compuesto.

En este trabajo se ha realizado el estudio de la influencia del uso de dos materiales de refuerzo (un sistema de refuerzo híbrido) sobre las propiedades mecánicas y térmicas de nanocompósitos de caucho natural (NR) usando nanotubos de carbono multipared (MWCNT) y montmorillonita (MMT). Los nanocompósitos se prepararon mediante mezclado de suspensiones acuosas de los refuerzos con el látex de caucho natural prevulcanizado. El uso de este tipo de sistemas ha arrojado que la resistencia a la tracción aumentó hasta un 46 % respecto del caucho natural y el módulo de tensión correspondiente al 100% de deformación experimentó un incremento de hasta 540 % en comparación al caucho natural. Esto fue atribuido a un efecto sinérgico entre los refuerzos nanométricos utilizados. Técnicas de caracterización como difracción de rayos X y microscopía de transmisión electrónica (TEM) mostraron que la montmorillonita se encuentra parcialmente intercalada. Estas técnicas junto a espectroscopia Raman han mostrado que existe una influencia de la arcilla en la dispersión de los nanotubos. La estabilidad térmica se evaluó con el análisis termogravimétrico, encontrándose que el nanocompósito con refuerzo híbrido presenta mayor estabilidad. El análisis macanodinámico reveló que el material con refuerzo híbrido es más rígido. De todos los análisis se concluyó que los nanocompósitos con refuerzo híbrido presentan un aumento sustancial de sus propiedades en comparación con los nanocompósitos con un solo refuerzo. El

mejor resultado se obtuvo para nanocompósitos con menor contenido de MWCNT.

Preparación y Estudio de Propiedades de Nanocompuestos de Caucho Natural con Refuerzo Híbrido de Montmorillonita y Nanotubos de Carbono de Pared Múltiple.

ABSTRACT

The use of reinforcing agents in natural rubber allows the production of composite materials with enhanced properties compared to the pristine material and amplifies its technological application. The improvement in properties by the strengthening agent mainly depends on the degree of dispersion of the reinforcement, the interaction between the reinforcement and the matrix, the nature and type of reinforcement and the process used for the preparation of the composite.

The aim of this work was to study the influence of using the combination of two reinforcement materials (a hybrid reinforcement) on the mechanical and thermal properties of nanocomposites of natural rubber (NR) using multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) and montmorillonite (MMT). The nanocomposites were prepared by mixing the aqueous suspensions of the reinforcements with the prevulcanized natural rubber latex. The use of such systems has yielded materials with the tensile strength increased 46% higher than that of the natural rubber and the modulus corresponding to 100% of deformation experienced an increase of 540% compared to natural rubber. This was attributed to a synergistic effect between nanoreinforcements used. Characterization techniques such as X-ray diffraction and transmission electron microscopy (TEM) showed that the montmorillonite clay was partially intercalated by polymeric chains. These techniques along with Raman spectroscopy have shown that there is an influence of the clay in the dispersion of the nanotubes. The thermal stability of the composites was evaluated by thermogravimetric analysis. It was found that the nanocomposites prepared by using hybrid reinforcement were thermally more stable. Dynamic mechanical analysis revealed that the material reinforced

by hybrid reinforcement is stiffer than those using a single reinforcement. From all analysis it was concluded that the nanocomposite with hybrid reinforcement exhibited a substantial increase of its properties compared to nanocomposites with a single reinforcement. The best result was obtained for nanocomposites with lower MWCNT content.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales poliméricos son ampliamente utilizados, ya que han tomado una posición vital en la ciencia y la tecnología por presentar características únicas como ligereza, facilidad de procesado, versatilidad y baja conductividad eléctrica. No obstante, muchas veces los polímeros por sí mismos no pueden satisfacer por completo las necesidades que se requieren, como por ejemplo determinadas propiedades mecánicas, térmicas o eléctricas, en comparación con otros materiales como los metales o las cerámicas. Es por ello que la demanda actual de nuevos materiales poliméricos con propiedades imposibles de reunir en un solo material ha llevado a generar materiales con el fin de potenciar sus propiedades físicas y mecánicas dando resultado a lo que se conoce como materiales compuestos o compósitos. Se denominan así por ser sistemas de dos o más compuestos utilizados como refuerzo en un material que actúa como componente base. Estos conservan, al menos parcialmente, las propiedades de sus constituyentes y el propósito de su diseño es lograr la combinación de propiedades más favorables a fin de mejorar algunas de sus características. Un ejemplo de estos materiales se da en la industria aeronáutica la cual requiere materiales que sean resistentes y rígidos (como los metales), ligeros (como los polímeros) y que sean resistentes a la corrosión y a las temperaturas altas (como las cerámicas)¹⁻³.

Cualquiera que sea el material de refuerzo (carga), hay al menos seis familias de parámetros a considerar al estudiar cómo se modifican las propiedades de un polímero dado⁴:

- La naturaleza del polímero, su química, sus macromoléculas y características estructurales.
- La naturaleza química del material de relleno y su química superficial.
- El tamaño promedio y distribución de tamaño de partículas.
- La geometría y la estructura de las partículas.

- La relación de la concentración de polímero/carga (o la fracción de volumen de llenado).
- Los efectos de los otros ingredientes en los compuestos.

Los elastómeros son una clase de materiales ampliamente utilizados no sólo en productos de uso diario, sino también en campos especializados como el aeroespacial, medicina, electrónica, etc. En muchas de estas aplicaciones se requieren alta resistencia, conductividad eléctrica y térmica superior, y mejores propiedades tribológicas y de barrera. Varios tipos de relleno se han incorporado en las matrices de elastómeros con el fin de proporcionar un refuerzo o propiedades funcionales. Sin embargo, la mayoría de los materiales compuestos rellenos no combina propiedades mecánicas mejoradas con un rendimiento multifuncional superior⁵.

Los nanocompósitos de elastómeros representan un paso adelante en este campo⁶⁻¹⁰ ya que prometen propiedades que no pueden ser conseguidas con microcompósitos^{11,12}. La diferencia se debe a distintas características derivadas de las dimensiones nanométricas, como la alta relación de aspecto de la nanocargas, su gran área superficial y los posibles efectos de confinamiento^{13,14}. Los nanocompósitos de matriz elastomérica son ampliamente usados debido a su baja relación peso/volumen, flexibilidad de diseño y procesabilidad. La investigación sobre estos nanocompósitos se ha centrado fundamentalmente en cuatro matrices elastoméricas: caucho natural (NR), terpolímeros de etileno–propileno–dieno (EPDM), estireno–butadieno (SBR) y cauchos nitrilícos (NBR).

Desde los inicios de la industria del caucho, se les incorporan agentes de refuerzo en forma de partículas finas, con el objetivo de mejorar sus propiedades físicas y mecánicas, su procesabilidad o simplemente para abaratar el costo del producto final. Los refuerzos por excelencia empleados en esta industria, son el negro de humo y la sílice, que proporcionan una mejora de

las propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, barrera, además de presentar resistencia al fuego y a la abrasión¹⁵. No obstante, estas mejoras sólo se alcanzan a altas concentraciones de carga en el material compuesto, desde un mínimo de 20 % hasta un máximo de 40 % en peso. Estas altas concentraciones pueden, sin embargo, reducir la procesabilidad del compuesto y aumentar notablemente su peso final, limitando su aplicación a nivel industrial. La expansión de la industria de los polímeros y la demanda continúa por el desarrollo de nuevos materiales compuestos de bajo costo con mejores propiedades y menor contenido de cargas son algunos de los nuevos y excitantes desafíos.

En la actualidad se estudia el uso de arcillas y nanotubos de carbono como agentes de refuerzo. Los nanocompuestos de polímero/arcilla presentan muchas ventajas, entre las que destacan, su ligereza en peso comparada con los compósitos convencionales, esto gracias a que los silicatos presentan altos grados de rigidez y resistencia por lo cual se requerirá mucho menos material inorgánico de alta densidad, exhiben excelentes propiedades de barrera sin necesidad de un diseño de multipolímero en capas, lo que permite su reciclaje, y sus propiedades mecánicas son potencialmente superiores a los polímeros reforzados con fibras unidireccionales, porque el refuerzo de las capas inorgánicas se realizará en dos dimensiones en lugar de en una¹⁶. Cuando la arcilla se dispersa en el látex de caucho, las propiedades mecánicas, tales como el módulo elástico y el esfuerzo a la rotura, presentan un incremento considerable. Este incremento se ha relacionado con la interacción de la arcilla con compuestos de carácter polar distintos al caucho que están presentes en la superficie de sus partículas y al orden en la red de arcilla dentro del nanocompuesto^{17,18}. Por otro lado, el uso de nanotubos de carbono en nanocompuestos poliméricos ha tomado relevancia debido a las extraordinarias propiedades mecánicas con valores de módulo mucho mayores que otros materiales tales como metales o cerámicos. El uso de nanotubos de carbono en

matrices de caucho ha mostrado que permite alcanzar un material con mayor conductividad eléctrica, sin embargo, las propiedades mecánicas son inferiores a las que presenta el caucho prístino¹⁹.

Este trabajo propone el estudio de la adición de materiales de refuerzo híbrido de tamaño nanométricos, específicamente de montmorillonita y nanotubos de carbono, sobre las propiedades físicas y mecánicas del caucho natural. Las ventajas del uso de este tipo de agentes de refuerzo es que se requieren pequeñas cantidades para conseguir mejoras importantes, esto contribuye a la procesabilidad del nanocompósito y no afecta notablemente el peso final, lo cual facilita su aplicación a nivel industrial. Estudios preliminares sobre otras matrices poliméricas con estos refuerzos proponen la presencia de un efecto sinérgico entre ellos, con la posible formación de una red tridimensional formada por estos, además proponen que la arcilla es el mejor medio para la dispersión de los nanotubos logrando mayores mejoras en las propiedades mecánicas que con el uso de estos de manera individual²⁰⁻²².

2. MARCO TEORICO

Los materiales compuestos poseen dos constituyentes básicos, estos son la matriz y el refuerzo, a ellos se les suma un tercer componente llamado interfase, ésta se forma por la interacción de los antes mencionados (Figura 1)^{23,67}.

- **Matriz:** Constituye la fase continua del material, ésta contiene al refuerzo con un grado de dispersión determinado. El refuerzo suele ser uno de los responsables de las propiedades químicas, físicas y funcionales que adquiere el compuesto, éste puede afectar la temperatura de procesamiento del material compuesto. Como matrices se pueden utilizar metales, polímeros o cerámicas, esto da lugar a tres categorías de compósitos según la naturaleza de la matriz. Es precisamente la naturaleza de ésta la que condiciona la incorporación de un refuerzo y la aplicación del material compuesto.
- **Refuerzo:** Es la fase discontinua del compuesto. Generalmente, éste es más rígido que la matriz y su finalidad es soportar la carga mecánica o modificar alguna otra propiedad con el propósito de mejorar el comportamiento del material compuesto. El refuerzo puede ser de tipo inorgánico u orgánico de origen sintético y/o natural.
- **Interfase:** Se forma a partir de la interacción entre la matriz y el refuerzo, esto le proporciona características que depende del origen y la compatibilidad de cada uno de los componentes. Ésta es la encargada de la transferencia de carga mecánica desde la matriz al refuerzo.

Según el grado de compatibilidad entre la matriz y el refuerzo, este último establece la continuidad eléctrica y térmica entre los constituyentes del material. Además, es responsable en gran medida de las sinergias que surgen de la combinación de ambos materiales.

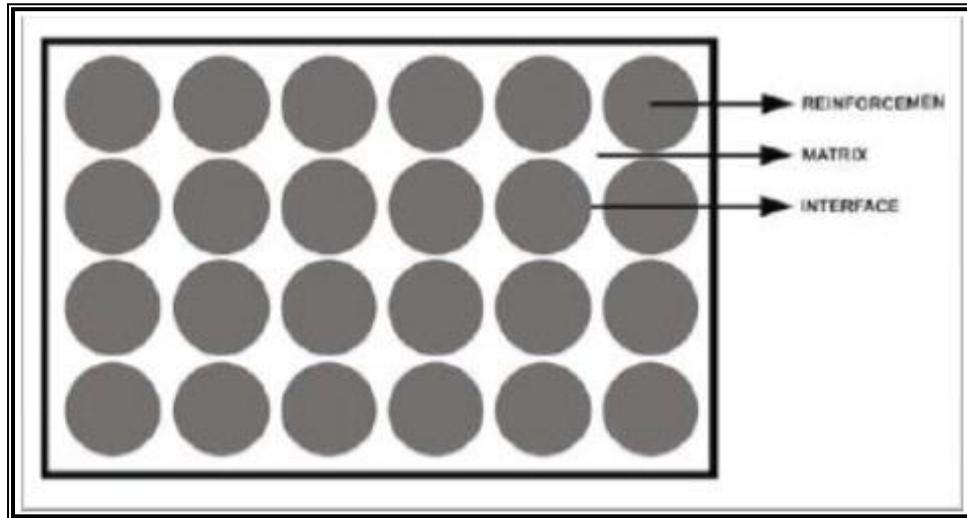


Figura 1. Estructura general de un material compuesto.

Tradicionalmente, los compósitos se reforzaban con aditivos de tamaño micrométrico, pero durante los últimos años y gracias a las técnicas de procesamiento desarrolladas se ha logrado que los refuerzos sean de tamaño nanométrico. Los compósitos preparados con este tipo de refuerzos, reciben el nombre de nanocompósitos¹.

2.1. Nanocompósitos

Los nanocompósitos de matriz polimérica han crecido rápidamente como actividad de investigación multidisciplinaria cuyos resultados pueden ampliar las aplicaciones de polímeros para el beneficio de diferentes industrias, estos han proporcionado propiedades con mejoras notables en comparación con los microcompósitos, Las principales ventajas que los nanocompósitos tienen en comparación con los compósitos convencionales son los siguientes^{24,25}:

- Menor peso debido a la baja carga de relleno.
- Bajo costo, debido a la menor cantidad de uso de relleno.

- Propiedades mejoradas (incluye mecánica, térmica, ópticas, eléctricas, de barrera, etc.) en comparación con compósitos convencionales a muy baja carga de relleno.

Los nanocompósitos son un material multifase, en el cual al menos una de las fases tiene aditivos nanoescala, esto quiere decir que el rango en tamaño de las partículas se encuentra entre 1 – 100 nm en una de sus tres dimensiones^{26,27}.

Las partículas de tamaño nanométrico se clasifican en tres categorías según sus dimensiones (Figura 2)^{26,28}:

- **Nanopartículas:** Cuando las tres dimensiones de las partículas están en el orden de nanómetros, se denominan como nanopartículas equiaxial (isodimensional) o nanogranulos o nanocristales. Ejemplo: nanopartículas de sílice, plata, oro, cobre, etc.
- **Nanotubos:** Cuando dos dimensiones están en la escala nanométrica y la tercera es más grande, formando una estructura alargada, generalmente se denominan nanotubos o nanofibras/filamentos/nanovarillas. Ejemplos, nanotubos de carbono (CNT) y nanofibras de celulosa.
- **Nanoláminas:** Estas partículas se caracterizan por tener una sola dimensión en escala nanométrica son nanocapas/nanoláminas. se presentan en forma de láminas de uno a unos pocos nanómetros de espesor y de cientos a miles de nanómetros de largo. Ejemplos, Arcilla (silicatos en capas), hidróxidos dobles laminares (LDHs).

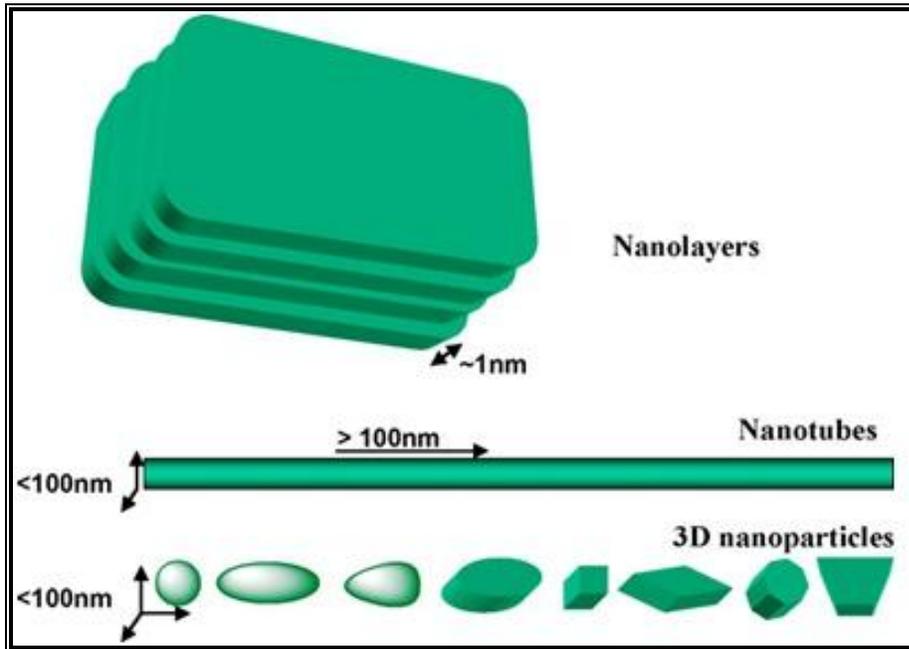


Figura 2. Tipos de materiales nanoescala.

Existen seis características estructurales interrelacionadas, las que distinguen a los nanocompuestos convencionales. Estas características se atribuyen a las dimensiones nanoscópicas de las partículas y la alta razón de aspecto de los nanorellenos. Estas son²⁹:

- Bajo umbral de percolación ($\sim 0,1 - 2\%$ volumen).
- Correlación partícula – partícula (orientación y posición) surge en la fracción de bajo volumen.
- Gran número de partículas por volumen de partícula ($10^6 - 10^8$ partículas/ μm^3).
- Extensa área interfacial por volumen de partícula ($10^3 - 10^4$ m^2/ml).
- Distancia corta entre partículas ($10 - 50$ nm a $\phi \sim 1 - 8$ vol. %).
- Escalas de tamaño comparable entre la inclusión de nanopartículas rígidas, distancia entre partículas, y el volumen de relajación de las cadenas de polímero.

Los principales efectos que existen entre la matriz polimérica y las partículas usadas como rellenos en las propiedades finales del nanocompósito tienen que ver principalmente con el tamaño de la partícula, la adhesión interfacial partícula/matriz y la carga de la partícula. Las arcillas naturales y los nanotubos de carbono poseen elevada rigidez y resistencia, de manera que al dispersarse homogéneamente en una matriz polimérica se pueden conseguir mejoras significativas en sus propiedades térmicas y mecánicas³⁰⁻³².

2.2. Nanorefuerzos

De las partículas utilizadas como nanorefuerzos para la obtención de nanocompósitos con matriz polimérica, entre las más estudiadas se encuentran el negro de humo, los nanotubos de carbono, grafeno y filosilicatos. El propósito de su uso es obtener materiales con mejores propiedades que las matrices poliméricas sin reforzar y con potenciales aplicaciones en diferentes áreas. La introducción de nanopartículas beneficia en la mayoría de los casos el endurecimiento y fortalecimiento de la matriz polimérica³³⁻³⁵.

Para este trabajo se ha utilizado como nanorefuerzo la montmorillonita y nanotubos de carbono de pared múltiple, estos se describen a continuación.

2.2.1. Arcillas

Se consideran físicamente un coloide, de partícula extremadamente pequeña y superficie lisa. Químicamente es un silicato hidratado de alúmina. Presentan propiedades plásticas, lo que significa que al humedecerla puede ser modelada fácilmente, al secarse se torna firme y cuando se somete a altas temperaturas acaecen reacciones químicas que, entre otros cambios, causan que la arcilla se convierta en un material permanentemente rígido, denominado cerámica. En general se consideran arcillas a toda la fracción de material con un tamaño de grano inferior a 2 μm ($1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$). Los principales componentes químicos de

éstas son los minerales de silicato (SiO_4), los cuales mediante uniones generan diferentes tipos de compuestos.

Las arcillas tienen la capacidad de cambiar fácilmente los iones fijados en la superficie de sus cristales, en los espacios interlaminares, o en otros espacios interiores de las estructuras, por otros presentes en las soluciones acuosas que las envuelve. Esta propiedad se denomina capacidad de intercambio catiónico (CEC) y entrega información sobre la capacidad del mineral a la intercalación y se define como los miliequivalentes de cationes intercambiables por 100g de arcilla³⁶.

Las arcillas usadas en nanocompuestos de matriz polimérica son usualmente las pertenecientes al grupo de las esméctitas, con alta capacidad de hinchamiento e intercambio catiónico. Dentro de las esméctitas la montmorillonita (MMT) es una de las más utilizadas debido a su disponibilidad, alta área superficial, reactividad y su capacidad para hincharse al incorporar grandes cantidades de agua en su espacio interláminar. Ésta es una arcilla de la familia de los filosilicatos 2:1. Su red cristalina es una estructura trilaminar formada por, una lámina central que contiene aluminio y magnesio coordinados en octaedros en forma de óxidos e hidróxidos. Esta lámina está rodeada por otras dos láminas externas que están formadas por óxidos de silicio coordinados tetraédricamente. Estas láminas se mantienen unidas entre sí por una fuerza intermolecular relativamente débil, por ello las moléculas de agua pueden penetrar fácilmente en la región interláminar y producir un aumento del espaciado entre las láminas. La sustitución isomórfica entre las láminas genera cargas negativas que son normalmente contrabalanceadas por cationes que residen en la interlámina. Las láminas de silicato prístinas usualmente contienen iones hidratados Na^+ , K^+ o Ca^{2+} (Figura 3).

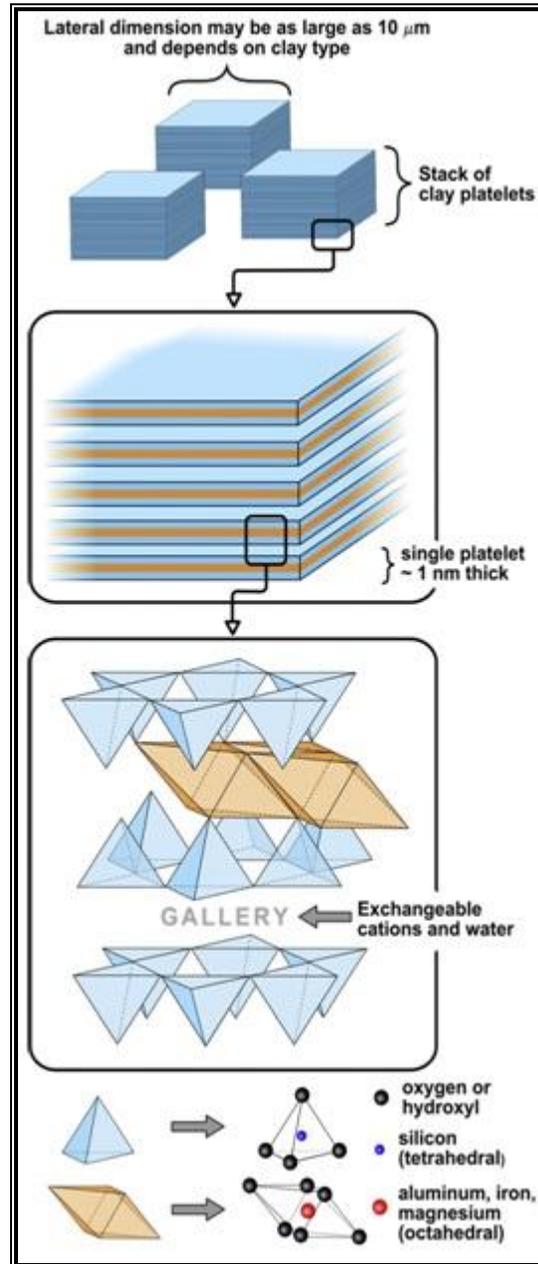


Figura 3. Estructura de la montmorillonita (filosilicato 2:1).

La arcilla se encuentra en la naturaleza como agregados de láminas apiladas cuyas dimensiones laterales pueden variar desde 100 nm hasta 10 μm , el espesor de la lámina es de alrededor de 1 nm. El efecto de las plaquetas nanoscópicas de arcilla en la morfología de los polímeros comúnmente se

atribuye a su alta razón de aspecto y a su gran área de contacto interfacial entre la arcilla y la matriz polimérica^{37,38}.

Dependiendo de la fuerza de interacción interfacial con la matriz polimérica y el método de preparación, es posible obtener tres tipos de compósitos cuando se adicionan láminas de arcilla a una matriz polimérica. Estos son³⁸⁻⁴⁰:

- **Tactoide (microcompósito):** Las láminas de arcilla actúan como un refuerzo micrométrico, éstas tienden a permanecer juntas lo que conduce a una mala dispersión, el polímero es incapaz de intercalarse entre las láminas de silicato, esto ocurre cuando el polímero y la arcilla son incompatibles. Se generan zonas sin refuerzo en la matriz polimérica, lo que puede producir un deterioro de las propiedades físicas y mecánicas del compósito.
- **Nanocompósito intercalado:** Una o algunas veces más de una cadena de polímero es intercalada entre las láminas de arcilla dando como resultado una morfología multicapa de polímero, incrementando el espaciado basal de las laminillas de silicato. A veces se forman estructuras combinadas entre el tactoide y la intercalada. En este caso las láminas se encuentran prácticamente en estado intercalado, pero aún se observan estructuras agregadas de pequeños grupos de láminas.
- **Nanocompósito exfoliado:** Las láminas de arcilla están completa y uniformemente dispersas en la matriz polimérica. Esta morfología es particularmente interesante porque maximiza el área de contacto entre polímero – arcilla y con ello las interacciones en la interface.

En la literatura generalmente se encuentra una combinación de morfologías, siendo lo más habitual nanocompósitos con estructura de intercalada/exfoliada. En algunos casos también es posible encontrar estructura intercalada/tactoide. La figura 4 presenta una ilustración de estas estructuras.

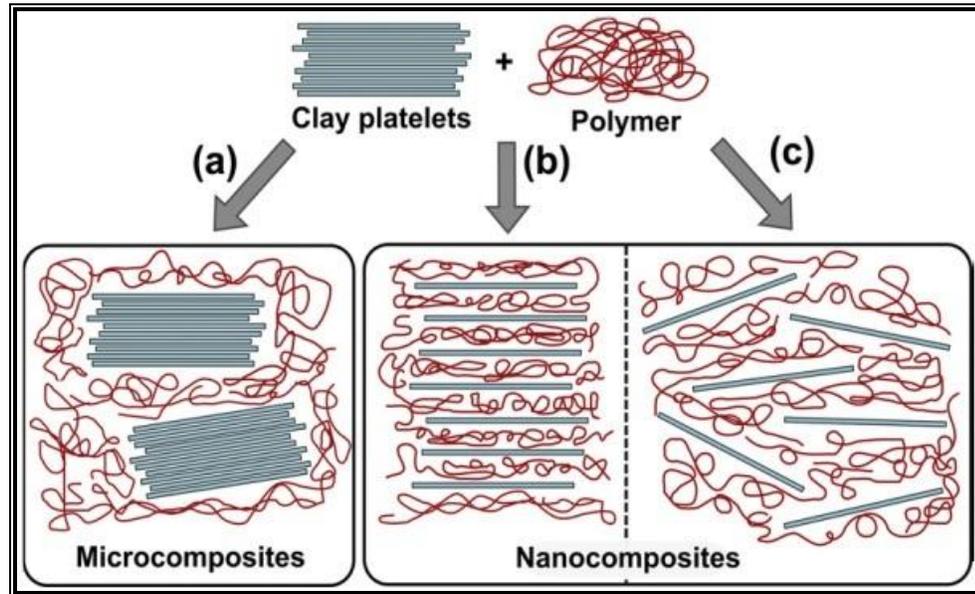


Figura 4. Morfología de nanocompósitos polímero – arcilla: (a) Tactoide; (b) intercalado y (c) exfoliado.

Existen dos características particulares de silicatos en capas que generalmente se consideran en los nanocompósitos. La primera es la capacidad de las láminas de silicato para dispersarse en capas individuales y la segunda característica es la capacidad de ajustar su química en la superficie a través de reacciones de intercambio iónico con cationes orgánicos e inorgánicos. Estas se relacionan entre sí ya que el grado de dispersión del silicato en capas en la matriz de polímero en particular depende de la capa intermedia de cationes³⁹.

2.2.2. Nanotubos de carbono (CNT)

Una de las aplicaciones más importantes de la CNT son los nanocompósitos de polímero/CNT, debido a sus buenas propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas. Los nanotubos de carbono son un candidato ideal como refuerzo para compósitos poliméricos, gracias a su alta resistencia y rigidez específica. Se consideran dos tipos básicos de nanotubos de carbono; los nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) y los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT)^{41,42}.

La diferencia entre una estructura y otra radica en la cantidad de láminas de grafeno que la forma. Estas láminas están compuestas de anillos de benceno. Los SWCNT están formados por el pliegue de una lámina de grafeno en un cilindro a lo largo de un vector de la red en el plano de grafeno. Los índices de Hamada (n,m) determinan el diámetro y la quiralidad que son parámetros claves de un nanotubo originando tres tipos de nanotubos de carbono los que se identifican como armchair ($n=m$), zigzag ($m=0$) y quiral ($n \neq m \neq 0$). Los MWCNT son una pila de láminas de grafeno enrolladas en forma de cilindros concéntricos con una separación entre cilindros de 0,3 – 0,4 nm. Estos tienden a tener diámetros en el rango de 2 – 100 nm (Figura 5)^{42,43} y largos de varios micrones.

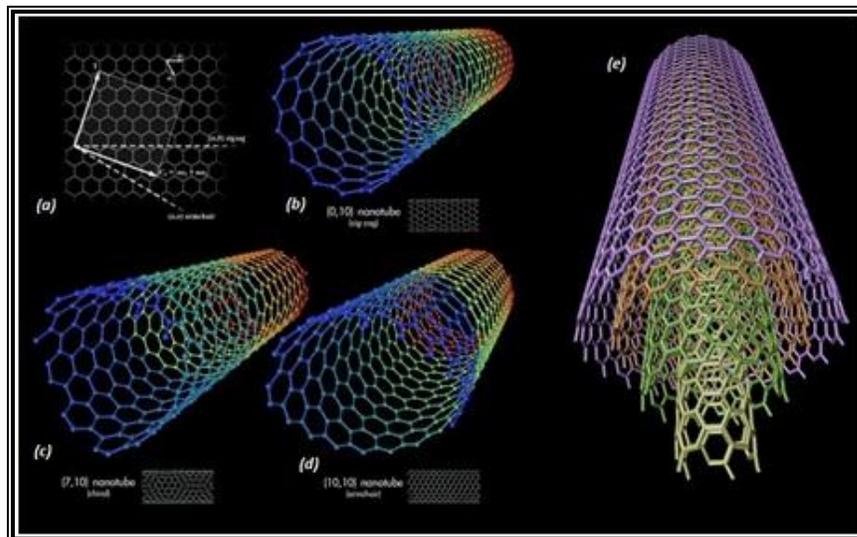


Figura 5. Estructura de diferentes alótropos de carbono: a) lámina de grafeno; b) SWCNT zigzag; c) SWCNT quiral; d) SWCNT armchair y e) MWCNT.

Los nanotubos de carbono poseen propiedades excepcionales, donde SWCNT muestra propiedades mecánicas inferiores a las de MWCNT. Estas propiedades dependen fuertemente de las dimensiones y de los defectos presentes en el nanotubo, pero también dependen de la forma en que están dispuestos los hexágonos de la lámina de grafeno⁴⁴⁻⁴⁶. La comparación entre SWCNT y MWCNT se presenta en la tabla 1.

Tabla 1. Comparación entre SWCNT y MWCNT.

SWCNT	MWCNT
Una lámina de grafeno	Múltiples láminas de grafeno
Requiere de un catalizador para su síntesis.	Puede ser producido sin un catalizador.
La síntesis a grandes volúmenes es difícil, ya que requiere un control adecuado sobre el crecimiento y la condición atmosférica.	La síntesis a grandes volúmenes es fácil.
No se dispersa totalmente, y forman estructuras aglomeradas.	No se dispersa totalmente, y forman estructuras aglomeradas.
Resistividad por lo general en el rango de $10^{-4} - 10^{-3} \Omega \cdot m$.	Resistividad por lo general en el rango de $1,8 \times 10^{-5} - 6,1 \times 10^{-5} \Omega \cdot m$
La pureza es pobre. El contenido típico de SWCNT en muestras preparadas por deposición química de vapor (CVD) es de aproximadamente 30 – 50 % en peso. Sin embargo, usando como síntesis el método de descarga de arco, se alcanza una mayor pureza, hasta 80 %.	La pureza es alta. El contenido típico MWCNT en muestras preparadas por el método de CVD alcanza hasta 90 %.
La probabilidad de defecto es mayor durante la funcionalización.	La probabilidad de defecto es menor especialmente cuando se sintetizan por el método de descarga de arco.
La caracterización y evaluación es fácil.	Tiene una estructura muy compleja.
Puede ser fácilmente retorcido y son más flexibles.	No puede ser retorcido fácilmente.

Se han utilizado nanotubos de carbono en muchos estudios como material de refuerzo de polímeros, sin embargo, todos estos ponen de manifiesto la dificultad de obtener una dispersión homogénea en la matriz de polímero a causa de su tendencia a agruparse, debido a las interacciones de van der Waals⁴⁷.

Los nanotubos de carbono se pueden dispersar por dos vías, el método mecánico y los métodos que están diseñados para alterar la energía de superficie de los sólidos, ya sea físicamente (tratamiento no covalente) o químicamente (tratamiento covalente)^{48,49}.

- Métodos de dispersión mecánicos, tales como tratamiento con ultrasonido y el mezclado de alto cizallamiento ayudan a obtener nanotubos aislados, pero también pueden fragmentar los nanotubos y disminuir su relación de aspecto.
- Métodos químicos utilizan funcionalización de la superficie de CNT para mejorar su compatibilidad química con el medio de destino, es decir para mejorar características de humectación o de adhesión y reducir su tendencia a aglomerarse. Sin embargo, la funcionalización química agresiva, tales como el uso de ácidos concentrados a altas temperaturas, podría introducir defectos estructurales que resultan en propiedades inferiores de los tubos.
- El tratamiento no covalente es particularmente atractivo debido a la posibilidad de adsorber diferentes grupos en la superficie de los CNT sin perturbar el sistema π de las láminas de grafeno. En los últimos años, el tratamiento de superficie no covalente por tensioactivos o polímeros ha sido ampliamente utilizado en la preparación de las soluciones acuosas y orgánicas para obtener la fracción de nanotubos dispersos individualmente.

De estos tres métodos de dispersión el menos destructivo y el más recomendado de usar es el tratamiento no – covalente.

2.3. Elastómeros

Un elastómero es un polímetro amorfo formado por macromoléculas que poseen un ligero grado de entrecruzamiento y cuentan con la particularidad de ser muy elásticos pudiendo incluso recuperar su forma luego de ser deformado. La extensa unión covalente entre los átomos que forman las cadenas del polímero permite una deformación considerable, la cual es acompañada por movimientos moleculares localizados y cooperativos. Cuando un elastómero es estirado, sus moléculas se alinean, permitiendo que muchas veces se cristalicen parcialmente. Sin embargo, una vez que ya no se ejerce tensión, se vuelve rápidamente a su estado original. Lo anterior distingue a los elastómeros de los polímeros termoplásticos⁵⁰.

Las principales propiedades de los elastómeros son:

- Su temperatura de transición vítrea (T_g) es inferior a la temperatura ambiente.
- Se estiran y contraen rápidamente.
- Poseen un alto módulo cuando son estirados.
- Presentan un contenido cristalino bajo o insignificante
- Su masa molar es suficientemente alta para formar redes y son fácilmente reticulados.
- Muestran menor resistencia al fenómeno de fluencia que los termoplásticos.

2.3.1. Caucho

De los elastómeros disponibles, el caucho natural (NR) es uno de los polímeros biosintetizados más importantes utilizados en diferentes productos hoy en día por sus excelentes propiedades químicas y físicas. Es un material capaz de deformarse y recuperar su forma original rápidamente, presenta excepcional

elasticidad, flexibilidad y es biodegradable⁵¹. Sus atributos incluyen resistencia a la abrasión, buenas propiedades de histéresis, alta resistencia a la rotura y alta resistencia a la tracción. Sin embargo, también puede mostrar pobre resistencia a la fatiga.

El caucho natural se obtiene del árbol *Hevea brasiliensis*. Es un politerpeno sintetizado in vivo a través de polimerización enzimática de pirofosfato de isopentenil. El pirofosfato isopentenil se somete a condensación repetida para producir cis-1,4- poliisopreno a través de la enzima transferasa del caucho. La distribución de peso molecular del caucho *Hevea brasiliensis* muestra una variación considerable, que va desde 100.000 a más de 1.000.000. La polidispersidad, M_w/M_n , llega a ser tan alta (9,0) para cierta variedad de caucho natural, esto es de considerable importancia ya que la fracción de menor peso molecular facilitará el procesamiento en la fabricación del producto final, mientras que la fracción de peso molecular más alta contribuye en la resistencia a la tracción, resistencia al desgarro y resistencia a la abrasión. La biosíntesis o polimerización para producir poliisopreno se produce en la superficie de las partículas de caucho⁵².

La forma cis-1,4- poliisopreno posee baja cristalinidad a diferencia de la forma trans llamada gutapercha o balata la cual es medianamente cristalina (figura 6). Las cadenas del poliisopreno cis rotan más fácilmente que las cadenas trans, dando como resultado que las moléculas prefieran enrollarse en una conformación compacta. El comportamiento viscoelástico y el extenso rango de elasticidad surgen de esta disposición al azar. Las cadenas poliméricas se mueven libremente y se pueden observar deformaciones recuperables de hasta un 1000 %⁵⁰.

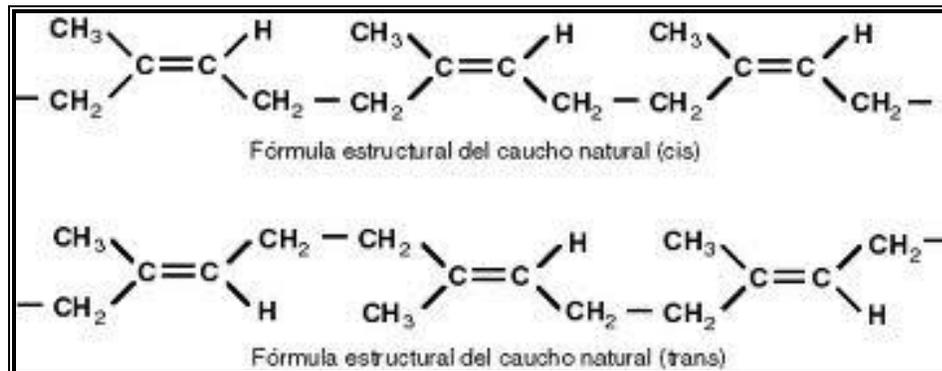


Figura 6. Estructura molecular del caucho natural en su forma cis y trans.

2.3.2. Látex de caucho

Látex de caucho natural es una polidispersión coloidal. La fase dispersa principalmente es caucho y el medio de dispersión es agua. Sin embargo, además del caucho y el agua, el látex contiene pequeñas cantidades de proteínas, resinas, incluyendo grasas, ácidos grasos, otros lípidos, esteroides y ésteres de esteroides, carbohidratos y materia mineral. El constituyente de partículas dominante en el látex fresco es el caucho con un tamaño de partículas que oscila desde 0,02 hasta 3,0 μm y cuya forma es esférica. Se encuentra fuertemente protegido en suspensión por una película de proteínas y fosfolípidos adsorbidos (figura 7). Del contenido total de proteínas de látex fresco, sobre el 20 % se adsorbe sobre las partículas de caucho. Las proteínas y los fosfolípidos adsorbidos en las partículas de caucho imparten una carga negativa neta, contribuyendo así a la estabilidad coloidal del látex. Los lípidos asociados con las partículas de caucho y las partículas que no son de caucho en el látex juegan un papel clave en la estabilidad y el comportamiento coloidal de látex. Los nucleótidos contenidos en el látex son importantes como cofactores y son intermediarios en la biosíntesis de caucho. Tioles de bajo peso molecular tales como el glutatión, la cisteína y el ácido ascórbico determinan el potencial redox de látex⁵³⁻⁵⁵.

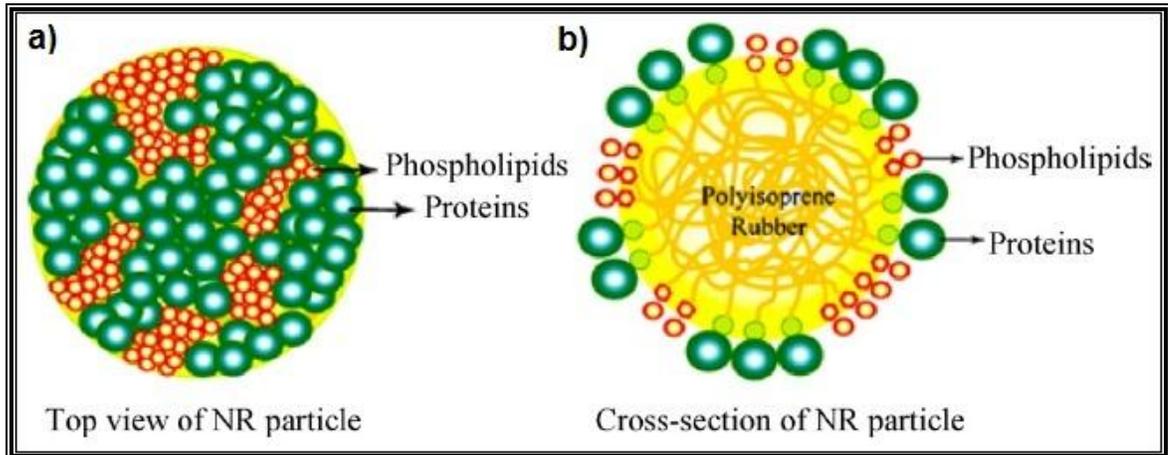


Figura 7. Modelo para la estructura de la superficie de la partícula de látex de caucho; a) vista superior de la partícula de NR y b) sección transversal de la partícula de NR.

2.4. Métodos para la preparación de nanocompuestos

Varias estrategias han sido consideradas para preparar nanocompuestos usando arcillas como refuerzo. Los principales procesos de elaboración se resumen a continuación^{31,37,39}:

Exfoliación/adsorción: Las láminas de arcilla son exfoliadas usando un solvente en el que el polímero o pre-polímero es soluble. En este método, el polímero se adsorbe sobre la superficie de la arcilla y cuando se evapora el disolvente, las láminas vuelven a agregarse para formar, en el mejor de los casos, una estructura intercalada. En virtud de este proceso también se obtienen los nanocompuestos a través de polimerización en emulsión, donde la arcilla se dispersa en la fase acuosa.

Intercalado por polimerización in situ: En esta técnica se dispersa la arcilla en el monómero líquido o una solución de monómero de manera que la formación del polímero puede ocurrir por intercalación entre las láminas. La polimerización puede ser iniciada térmicamente o por radiación. Se debe usar un iniciador adecuado que puede ser de tipo orgánico o un catalizador que

puede ser añadido a la mezcla o bien puede estar injertado en la superficie de la arcilla.

Intercalación en fundido: Se mezcla la arcilla con el polímero fundido. Bajo estas condiciones y si las superficie de las láminas de la arcilla son suficientemente compatibles con el polímero elegido, las cadenas poliméricas pueden entrar en el espacio interláminar y formar un nanocompósito intercalado o exfoliado. Esta técnica no requiere solventes.

Método de látex (suspensión): Este método consiste en mezclar látex de caucho natural y una dispersión acuosa de arcilla. El agua actúa como un agente de hinchamiento de la arcilla, debido a la hidratación de los cationes existentes en el espacio interláminar de la arcilla. Cuando se agrega el látex, las partículas de éste pueden ser mezcladas uniformemente con las capas de la arcilla. El compósito se genera por la coagulación de la emulsión o evaporación del solvente.

En comparación con otras técnicas, el método de látex donde se emplea arcilla no modificada, es prometedor para la producción industrial de nanocompósitos debido al bajo costo de la arcilla, la sencillez del proceso de preparación y una excelente relación costo/rendimiento.

2.5. Efecto sinérgico

En la preparación de nanocompósito con refuerzo híbrido, el mejoramiento de las propiedades mecánicas podría corresponder al efecto de uno de los refuerzos o de ambos, actuando cada uno por separado o por existencia de un efecto sinérgico entre ellos. Para evaluar dicho efecto aislado o sinérgico de los refuerzos, es necesario considerar las siguientes ecuaciones^{4,18}:

La gravedad específica teórica del compósito se calcula como se muestra la ecuación 1.

$$\rho_{cpd} = \frac{\sum_i \omega_i}{\sum_i \frac{\omega_i}{\rho_i}} \quad (1)$$

Donde ω_i es la cantidad en phr (la composición de los compósitos de caucho son informadas en partes por cien de caucho), y ρ_i es la gravedad específica de cada uno de los componentes presentes en el compósito. Además, se ha propuesto que el efecto del refuerzo sobre las propiedades mecánicas no depende tan solo de la naturaleza de éste y su grado de dispersión, sino que también de su fracción de volumen en el compósito. La fracción de volumen (Φ_i) de cada componente del compósito puede ser calculada como lo muestra la ecuación 2.

$$\Phi_i = \frac{\omega_i \times \rho_{cpd}}{\omega_{cpd} \times \rho_i} \quad (2)$$

Donde Φ_i es la fracción de volumen de cada componente presente en el compósito; ρ_{cpd} es la gravedad específica del nanocompósito y ω_{cpd} la suma total de partes de los componentes del nanocompósito.

Finalmente para evaluar dicho efecto aislado o sinérgico de los refuerzos, se evaluara la razón de las fracciones de volumen de ambos refuerzos utilizados, como se muestran las ecuaciones 3 y 4.

$$\frac{\Phi_i}{\Phi_j} = \frac{\omega_i \times \rho_j}{\omega_j \times \rho_i} \quad (3)$$

$$\frac{\Phi_j}{\Phi_i} = \frac{\omega_j \times \rho_i}{\omega_i \times \rho_j} \quad (4)$$

2.6. Técnicas de caracterización

2.6.1. Ensayo de esfuerzo – deformación

Éste es uno de los métodos básicos para la caracterización cuantitativa de la resistencia y deformabilidad de un polímero. La metodología para realizar el ensayo se resume en diferentes normas, como la norma ASTM D–412, las normas alemanas DIN 53504 e ISO 37. Entre los parámetros característicos que se pueden obtener al evaluar las curvas esfuerzo–deformación, se encuentran⁵⁶:

- **Resistencia a la tracción:** Corresponde a la tensión máxima de tracción que soporta el material durante el ensayo.
- **Módulo elástico (Módulo de Young):** Es la relación entre la tensión realizada y la deformación adquirida en el tramo lineal del diagrama tensión–deformación. Para el caucho dicha relación adopta una forma de curva, siendo necesario medir los esfuerzos requeridos para producir alargamientos intermedios, que frecuentemente se les llama **módulos al x por ciento**.
- **Elongación máxima:** Es el máximo incremento en longitud de un material antes de su ruptura producido por la mayor tensión de tracción aplicada.

2.6.2. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X se utiliza para determinar la distancia interláminar de la arcilla. Esta técnica consiste en la incidencia de rayos X de longitud de onda constante sobre una muestra. La onda es difractada por los planos

cristalográficos d_{hkl} de la muestra en diversos ángulos cumpliendo la Ley de Bragg que relaciona el fenómeno de difracción de acuerdo a la ecuación 5:

$$\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (5)$$

Donde λ es la longitud de onda, d espaciamiento entre las láminas, y θ el ángulo de difracción.

2.6.3. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica de alta resolución, no destructiva, que proporciona información química y estructural de una muestra. Ésta se ha utilizado por décadas para identificar los materiales de carbono, y más recientemente ha demostrado ser capaz de proporcionar una gran cantidad de información acerca de los nanotubos de carbono, tales como el dopaje, defectos, diámetro, quiralidad y curvatura^{57,58}.

En el espectro Raman de nanotubos de carbono aparecen tres bandas de interés, banda D, banda G y banda G'. Estas bandas pueden ser utilizadas para determinar la calidad del nanotubo. La banda G se localiza aproximadamente a 1580 cm^{-1} y se debe al stretching de C–C, indicativo de defectos de grafeno libre y nanotubos de carbono. La banda D, aproximadamente a 1350 cm^{-1} , es causada por defectos en la estructura. Una determinación relativa de la calidad de los nanotubos se puede encontrar por comparación de la razón de la intensidad de la banda D (I_D) sobre la intensidad de la banda G (I_G)^{59,60}.

2.6.4. Análisis termogravimétrico (TGA)

La información proporcionada por TGA se limita a detectar cambios en la masa de la muestra en función de la temperatura. Así, la técnica se limita en gran medida al estudio de las reacciones de descomposición y oxidación, y a procesos físicos tales como vaporización, sublimación y desorción.

La evaluación de la estabilidad térmica es una de las aplicaciones más importantes de TGA para el estudio de polímeros. Curvas termogravimétricas proporcionan información acerca de los mecanismos de descomposición de varios materiales. Además, los perfiles de descomposición pueden ser característicos para cada tipo de polímero y, en algunos casos se pueden utilizar para fines de identificación.

Las rutas por las cuales los polímeros se degradan se pueden clasificar de acuerdo a seis mecanismos principales:

1. La escisión de la cadena principal
2. Escisión de grupo lateral
3. Eliminación
4. Despolimerización
5. Ciclación
6. Entrecruzamiento.

La ciclación y el entrecruzamiento rara vez dan lugar a un cambio en la masa de la muestra, a menos que se produzcan en relación con las rutas 1 – 4, y no son detectados por TGA. Las rutas 1 – 4 suelen dar lugar a la evolución de los productos volátiles con un cambio de masa de acompañamiento. En una atmósfera inerte, algunos polímeros dan un rendimiento casi cuantitativo de sus monómeros precursores⁶¹.

2.6.5. Análisis mecanodinámico (DMA)

Este análisis se utiliza para estudiar y caracterizar el comportamiento viscoelástico de materiales cuando están sujetos a tensiones dinámicas en función de la frecuencia y la temperatura. Se puede describir simplemente como la aplicación de una fuerza de oscilación a una muestra y el análisis de la respuesta del material a la fuerza.

Se aplica una tensión sinusoidal de baja amplitud al material y éste experimenta una deformación también sinusoidal. Ambas ondas están desfasadas en un ángulo δ , que puede tomar valores entre 0 y 90° dependiendo de la naturaleza del material.

La tensión aplicada (σ) y la deformación (ε) se describe en la ecuación 6 y 7 respectivamente:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t) \quad (6)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (7)$$

Donde σ_0 es la tensión máxima, ε_0 es la deformación a la tensión máxima, ω es la frecuencia de oscilación, t es el tiempo y δ es el ángulo desfasado entre la tensión aplicada y la deformación resultante.

Con estos datos es posible calcular el módulo de almacenamiento o módulo elástico (E'). E' indica la capacidad del material para restablecer la energía suministrada mecánicamente al sistema lo que representa la rigidez del material y se calcula según la ecuación 8:

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad (8)$$

La cantidad de energía que no se recupera, es la energía que se pierde por fricción y movimientos internos. Esto se expresa como el módulo de pérdida, E'' , también llamado módulo viscoso o módulo imaginario. Se calcula a partir del retardo de fase entre las dos ondas sinusoidales como se expresa en la ecuación 9:

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \quad (9)$$

La tangente del ángulo de fase es una de las propiedades más básicas medidas. Esta propiedad también se le denomina amortiguación, y es un indicador de la eficiencia con que el material pierde energía para reordenamientos moleculares y fricción interna. También es la relación de la pérdida para el módulo de almacenamiento y por lo tanto es independiente de los efectos de geometría⁶². Se define como se presenta en la ecuación 10:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (10)$$

2.6.6. Espectroscopia dieléctrica

La espectroscopia dieléctrica se utilizó para medir la conductividad eléctrica de los nanocompuestos. Este método se basa en la interacción de un campo externo con un momento dipolar eléctrico de la muestra expresada como permitividad.

La opinión generalizada es que las propiedades eléctricas de los nanocompuestos dependen en gran medida de la forma en que las partículas de carga se distribuyen a través de la matriz polimérica. Se ha informado que a contenidos bajos de MWCNT, la conductividad en el nanocompuesto es ligeramente superior comparadas con el polímero base. Esto se asocia a que las partículas de carga están aisladas unas de otras por la matriz. A medida que aumenta la concentración del refuerzo en el material, estas comienzan a estar en contacto entre sí, formando una trayectoria continua a través del volumen de la muestra⁶³.

En un material compuesto, la conductividad viene dada por dos términos, esta se expresa en la ecuación 11:

$$\sigma'(f) = \sigma_{dc} + Af^n \quad (11)$$

Donde σ_{dc} es la conductividad de corriente continua, A es una constante dependiente de la temperatura y n es un exponente que describe la dependencia de $\sigma(f)$ con la frecuencia, cuyo valor es menor que la unidad ($n < 1$). Esta relación se conoce como respuesta dinámica universal y es propia de materiales con un alto grado de desorden^{64,65}.

La figura 8 muestra un perfil característico de la parte real de la conductividad. Es posible observar dos regiones de frecuencias separadas por una transición f_0 , una por debajo de éste valor con una tendencia de alcanzar un valor estable independiente de la frecuencia, y otra por encima de f_0 , dependiente de la frecuencia, presentando una relación potencial con ésta.

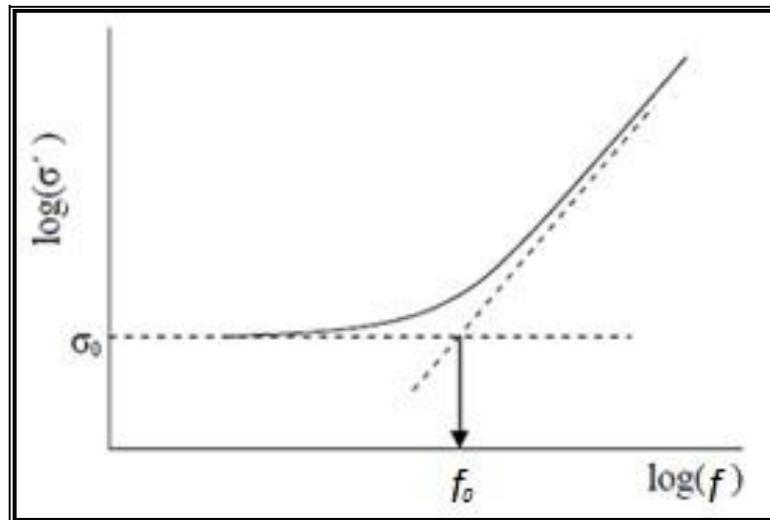


Figura 8. Espectro típico de la parte real de la conductividad eléctrica.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo General

- Mejorar las propiedades mecánicas y térmicas del caucho natural mediante la adición de arcilla montmorillonita (MMT) o nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) y una combinación de MMT y MWCNT como nanorefuerzos.

3.2. Objetivos Específicos

- Obtener nanocompósitos de caucho natural con arcilla montmorillonita (MMT) o nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) como nanorefuerzos únicos y una combinación de MMT y MWCNT como nanorefuerzo híbrido mediante mezclado de suspensiones de los nanorefuerzos con látex de caucho natural.
- Estudiar la estabilidad de dispersiones acuosas de los nanorefuerzos.
- Estudiar las propiedades mecánicas y térmicas de los nanocompósitos.
- Estudiar la morfología de los nanocompósitos.

4. MATERIALES Y EQUIPOS

4.1. Materiales y reactivos

- Látex de caucho natural pre-vulcanizado ML-118, Química Miralles, Chile. Las características se presentan en la tabla 2.

Tabla 2. Análisis certificado de látex de caucho natural prevulcanizado.

Contenido de sólidos (%)	61
NH ₃ (%)	0,3
pH	10

- Arcilla Cloisite Na⁺, southern clay, USA. Las propiedades se presentan en la tabla 3.

Tabla 3. Propiedades de arcilla Cloisite Na⁺.

Humedad	4 – 9 %
Tamaño de partícula	< 25 μm (d ₅₀)
Color	Blanco Hueso
Densidad	2.86g/cm ³
Difracción rayos X	d ₀₀₁ = 1.17 nm
Capacidad de intercambio catiónico (CEC)	93 (meq/100g)

- Arcilla de procedencia nacional (MZL); Capacidad de intercambio catiónico (CEC) = 80 (meq/100g).
- Nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) Baytubes® C150 HP; Bayer, Alemania. En la tabla 4 se presentan las especificaciones técnicas.

Tabla 4. Especificaciones técnicas de Baytubes® C150.

Propiedad	Valor
Pureza	>95%
Carbón amorfo libre	No detectado
Número de paredes	3-15

Diámetro exterior promedio	13-16 nm
Diámetro interior promedio	4 nm
Longitud	>1 μm
Tamaño de aglomeraciones	0,1-1 mm

- Polysorbato 80 (Tween 80), Sigma-Aldrich, USA.

4.2. Equipos

- Baño ultrasonido Transsonic digital modelo 700/H, ELMA.
- Agitador mecánico Heidolph modelo RZR 2050 Electronic.
- Dinamómetro HP D500, industria HP, Argentina.
- Prensa hidráulica con platos calefaccionados modelo D50, industria HP, Argentina.
- Equipo de análisis térmico simultáneo SDT (DSC – TGA) marca Thermal Analysis modelo 2960.
- Balanza analítica precisa modelo 125 A, Swiss Quality.
- Tamiz apertura nominal de 250 μm de acero inoxidable, CISA.
- Difractómetro de rayos X de polvo marca Siemens, modelo D5000, λ Cu, monocromador de grafito, geometría Bragg-Vrentano.
- Equipo de espectroscopia Raman Renishaw Invia Raman Microscope.
- Microscopio electrónico de transmisión (TEM) Philips Tecnai 20.
- Equipo de análisis mecanodinámico (DMA) Mettler Toledo DMA 861e.
- Espectroscopio dieléctrico de alta resolución Alpha-Novocontrol.

5. PARTE EXPERIMENTAL

Este trabajo se desarrolló en dos etapas. La primera etapa corresponde al estudio de propiedades de dos tipos de arcillas con el propósito de establecer cuál de ellas presenta mejores resultados al ser incorporado en la matriz de caucho natural y la segunda etapa corresponde a la preparación de nanocompósitos con refuerzo híbrido con la finalidad de poder determinar las concentraciones óptimas de refuerzos con las que se consiguen obtener nanocompósitos con mejores propiedades físicas y mecánicas.

5.1. Estudio de Arcillas

Para determinar qué tipo de arcilla (comercial o nacional) presenta mejores resultados, se prepararon nanocompósitos con látex de caucho natural prevulcanizado y arcilla. Se realizaron diferentes mezclas variando el contenido del refuerzo, a fin de determinar que contenido y cuál de ellas entrega mejores resultados. El contenido de arcilla se varió de 1 – 7 phr.

En la preparación de los nanocompósitos se empleó el método de látex. Para ello la arcilla se dispersó en agua destilada a 60 °C por un período de 12 horas aproximadamente. Luego se adicionó esta suspensión al látex de caucho natural y la mezcla se agitó por un intervalo de 1 a 2 horas. Finalmente, la mezcla se depositó en una placa de Petri y se secó a temperatura ambiente, idealmente en una superficie plana ya que se requiere que la muestra tenga un espesor homogéneo para realizar los ensayos de tensión–deformación.

5.2. Preparación nanocompósitos con refuerzo híbrido

Se prepararon nanocompósitos mediante utilización de de mezcla de MMT y MWCNT como refuerzo híbrido y látex de caucho natural prevulcanizado como matriz polimérica. El contenido de MMT permanece constante en los nanocompósitos siendo 5 o 7 phr, mientras que el contenido de MWCNT se

varió entre 0,1 a 2,0 phr. El proceso de preparación de nanocompósito híbrido se realizó en tres etapas y se describe a continuación.

Preparación de dispersión de nanotubos de carbono: Los nanotubos de carbono se dispersaron en dos medios, con el propósito de poder evaluar cuál de ellos proporciona mejores resultados. Los medios de dispersión fueron agua destilada y una solución de surfactante Tween 80. Es importante indicar que la relación de concentraciones entre MWCNT y el medio de suspensión con o sin surfactante es de 1:1,5 respectivamente. Las suspensiones se sonicaron por un período de 100 minutos con la finalidad de favorecer la dispersión de los nanotubos.

Preparación de dispersión de la arcilla: Similar al proceso anterior, se dispersó la arcilla en agua destilada a 60 °C durante 95 minutos aproximadamente. Luego la dispersión se llevó a sonicar por 15 minutos.

Nanocompósito: Para la preparación del nanocompósito es necesario adicionar la dispersión de MWCNT a la suspensión de arcilla. La mezcla de suspensiones de MWCNT y arcilla fue agitada y sonicada por 15 minutos. Finalmente, se adicionó el látex de caucho natural a la mezcla de suspensiones de MWCNT/MMT y se agitó por un periodo de 30 minutos aproximadamente. Terminado el tiempo de agitación, se depositó la mezcla en una placa de Petri y se secó a temperatura ambiente.

5.3. Métodos instrumentales

5.3.1. Ensayo de esfuerzo – deformación

Para la determinación de las propiedades mecánicas de los nanocompósitos mediante ensayos de tensión–deformación se utilizó un dinamómetro HP modelo D–500 con una velocidad de elongación de 500 mm/min a 25 °C y humedad relativa de 40 %. Las muestras obtenidas se cortaron en probetas, cinco probetas de cada muestra fueron testeadas. De este ensayo se

registraron los valores de módulo al 100, 200 y 300 % de deformación, resistencia a la tracción y elongación a la rotura, para cada uno de los nanocompuestos preparados.

5.3.2. Difracción de rayos X (DRX)

Para determinar la distancia interláminar de la arcilla se utilizó un difractómetro en modo de reflexión con radiación Cu K α (1.54 Å) y a partir del análisis de ángulos 2θ en un intervalo entre 0° y 70°.

Para eliminar los efectos de geometría en la intensidad de los *peaks* de difracción se utilizó una sección de dimensiones iguales a la placa de los nanocompuestos como cuerpos de pruebas para el análisis.

5.3.3. Espectroscopia Raman

Los espectros Raman se realizaron en el equipo Renishaw Invia Raman Microscope utilizando un láser con longitud de onda de 514,5 nm y una resolución espectral de 0,02 cm⁻¹.

5.3.4. Microscopia de transmisión electrónica (TEM)

Las imágenes TEM se obtuvieron a partir de un microscopio Philips modelo Tecnai 20 a un voltaje de aceleración de 200 kV. Secciones ultrafinas de las muestras se prepararon por crioultramicrotomía a -140 °C usando un microtómo Leica modelo EM UC6.

5.3.5. Análisis termogravimétrico (TGA)

Para la realización de este ensayo se utilizó el equipo de análisis térmico simultáneo SDT (DSC–TGA) modelo 2960 marca Thermal Analysis. Las condiciones de operación fueron en atmósfera de N₂ a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min en un intervalo de temperatura de 20 a 600 °C. Las muestras utilizadas fueron de aproximadamente 12 mg.

Del análisis, se construyeron curvas de TG y DTG, obteniéndose la temperatura correspondiente a 50% de pérdida de masa, DTG *value* (%/min) y porcentaje de residuo, con los cuales es posible evaluar la estabilidad térmica de los nanocompuestos.

5.3.6. Análisis mecanodinámico (DMA)

El análisis mecanodinámico se realizó en un Mettler Toledo DMA 861e en modo tracción a 5 Hz. El análisis se realizó entre -100 y 0 °C a una velocidad de calentamiento de 2 °C/min.

5.3.7. Espectroscopia dieléctrica

La conductividad eléctrica de los nanocompuestos se midió en un espectroscopio dieléctrico de alta resolución Alpha-Novocontrol a temperatura ambiente. Las películas de los nanocompuestos se colocaron en la celda dieléctrica entre dos electrodos de oro paralelos. La medida de la conductividad es dada directamente por el analizador.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. Nanocompuestos de caucho natural/arcilla comercial y caucho natural/arcilla nacional

Se realizó la evaluación de las arcillas, tanto nacional (MMTN) como comercial (MMT), con el propósito de seleccionar el mejor refuerzo. Las muestras preparadas con arcillas se sometieron a ensayos mecánicos de tensión-deformación y los resultados obtenidos para el módulo al 100 %, 200 % y 300 % de deformación (E100, E200 y E300, respectivamente), resistencia a la tracción y la elongación a la rotura se presentan en las tablas 5 y 6, y figura 9.

Tabla 5: Propiedades mecánicas de tensión de nanocompuestos de NR/arcilla comercial (MMT) y NR/arcilla nacional (MMTN).

Arcilla (phr)	MMT E100 (MPa)	MMTN E100 (MPa)	MMT E200 (MPa)	MMTN E200 (MPa)	MMT E300 (MPa)	MMTN E300 (MPa)
0	0,48±0,01	0,48±0,01	0,74±0,01	0,74±0,01	1,13±0,04	1,13±0,04
1	0,75±0,07	0,69±0,03	1,13±0,05	1,04±0,04	1,65±0,06	1,48±0,03
3	1,06±0,04	0,64±0,03	1,68±0,06	0,96±0,05	2,47±0,11	1,37±0,07
5	1,71±0,06	0,77±0,04	2,87±0,08	1,17±0,05	4,08±0,09	1,68±0,09
7	1,84±0,10	0,88±0,06	3,10±0,19	1,38±0,08	4,41±0,23	2,02±0,11

Tabla 6: Propiedades mecánicas de tensión de nanocompuestos de NR/arcilla comercial (MMT) y NR/arcilla nacional (MMTN).

Contenido de arcilla (phr)	MMT Resistencia a la tracción (MPa)	MMTN Resistencia a la tracción. (MPa)	MMT Elongación a la rotura (%)	MMTN Elongación a la rotura (%)
0	11,86 ± 1,25	11,86 ± 1,25	944 ± 75	944 ± 75
1	14,13 ± 0,41	12,86 ± 1,11	936 ± 28	949 ± 36
3	14,16 ± 0,77	12,13 ± 0,39	855 ± 28	969 ± 41
5	15,83 ± 1,40	14,12 ± 1,02	716 ± 31	942 ± 21
7	14,76 ± 0,34	15,8 ± 0,87	660 ± 12	905 ± 4

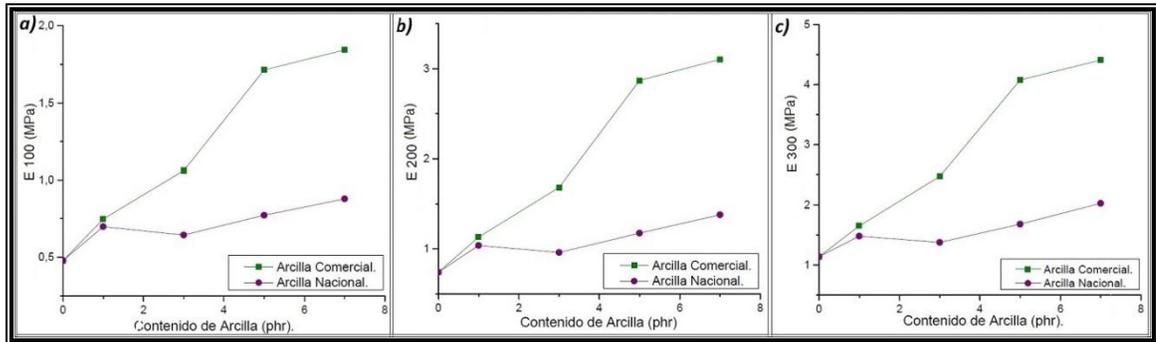


Figura 9. Módulo de tensión de nanocompuestos de NR/MMT y NR/MMTN: a) al 100 % de deformación (E100), b) al 200 % de deformación (E200) y c) al 300 % de deformación (E300) en función del contenido de arcilla.

De los valores presentados en las tablas 5 y 6 se puede inferir que la adición de arcilla al caucho mejora sus propiedades mecánicas. De la figura 9 se puede observar que MMT proporciona mejores resultados que MMTN. Los valores registrados para los módulos E100, E200 y E300 indican que a mayor concentración de arcilla, estos aumentan. De los resultados es posible observar que para nanocompuestos con contenido de 7 phr de arcilla existe un aumento de hasta 283 % para E100. Asimismo, los valores de E 200 y E 300 aumentan hasta 319 % y 290 %, respectivamente.

En cuanto a la resistencia a la tracción, su valor máximo se alcanza en nanocompuesto que contienen 5 phr de arcilla comercial y para el nanocompuesto con 7 phr de arcilla nacional. Hay un aumento de 33,5 % para MMT y un 33,2 % MMTN con respecto al caucho prístino. En cuanto a elongación a la rotura, se observa, a partir de los valores presentados en la tabla 6, que para los nanocompuestos con MMT su valor disminuye con el aumento de su contenido. Sin embargo, para MMTN se observa un comportamiento totalmente distinto, donde no se observa ninguna tendencia clara ya que a 1 y 3 phr su valor es mayor que para el caucho sin refuerzo y a 5 y 7 phr se aprecia una disminución en su valor, pero no tan marcado como con la arcilla comercial para el mismo contenido.

La mejora en las propiedades mecánicas del nanocompósito, puede ser atribuida a la alta área superficial de la arcilla y a una fuerte interacción entre la matriz y el refuerzo aportando rigidez al material.

A partir de este estudio se puede concluir que los nanocompósitos que contienen 5 y 7 phr de MMT presentan mejores propiedades mecánicas, por ello se escogieron estos contenidos de MMT para preparar los nanocompósitos con refuerzo híbrido.

6.2. Nanocompósitos con refuerzo híbrido

Se prepararon y determinaron propiedades mecánicas de diferentes muestras de nanocompósitos de caucho natural con mezclas de MMT y MWCNT como refuerzo híbrido, con el propósito de poder establecer el método más adecuado para la preparación de los nanocompósitos. En la tabla 7 se presentan los resultados obtenidos para los módulos al 100 %, 200 % y 300 % de deformación (E100, E200 y E300, respectivamente), resistencia a la tracción y la elongación a la rotura. En la figura 10 se presentan los valores de E100, E200 y E300 en función del contenido de MWCNT. Es importante recordar que en estas muestras el contenido de arcilla se mantiene constante con el objetivo de determinar el contenido óptimo de MWCNT que permita la preparación de estos nanocompósitos con el mejor grado de dispersión posible ya que uno de los principales problemas de trabajar con nanotubos de carbono es conseguir una buena dispersión de estos en la matriz.

Tabla 7. Propiedades mecánicas de tensión de nanocompósitos de NR con mezclas de MMT y MWCNT como refuerzos.

Composición de nanocompósitos (phr)	E100 (MPa)	E200 (MPa)	E300 (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Elongación a la rotura (%)
NR	0,48±0,01	0,74±0,01	1,13±0,04	11,86±1,25	944±75
NR/MMT	1,85±0,04	3,01±0,09	4,49±0,14	14,54±1,49	679±23

7/MWCNT 0,5 Tween 80					
NR/MMT 7/MWCNT 1,5/Tween 80	1,47±0,07	2,34±0,15	3,43±0,18	11,91±1,06	715±12
NR/MMT 7/MWCNT 2,0/Tween 80	0,98±0,05	1,49±0,08	2,16±0,09	9,62±1,04	852±25
NR/MMT 7/MWCNT 3,0/Tween 80	1,21±0,08	1,92±0,16	2,82±0,23	10,24±0,18	762±31
NR/MMT 7/MWCNT 4,0/Tween 80	1,14±0,06	1,79±0,09	2,59±0,14	8,77±0,66	767±20
NR/MMT 5/MWCNT 0,1/H2O	2,46±0,12	3,84±0,34	5,37±0,49	15,69±0,92	626±34
NR/MMT 5/MWCNT 0,3/H2O	2,6±0,12	4,24±0,17	5,98±0,23	16,74±1,52	605±26
NR/MMT 5/MWCNT 0,5/H2O	2,35±0,34	4,21±0,35	6,08±0,35	17,32±1,19	603±23
NR/MMT 5/MWCNT 1/H2O	2,53±0,35	4,36±0,32	6,35±0,29	16,75±2,08	588±39
NR/MMT 5/MWCNT 1,5/H2O	2,15±0,08	3,77±0,11	5,57±0,11	15,88±0,54	608±10
NR/MMT 5/MWCNT 2/H2O	1,75±0,06	3,36±0,04	5,24±0,11	16,30±0,89	634±64
NR/MMT 7/MWCNT 0,1/H2O	2,09±0,66	4,02±0,58	5,96±0,51	15,43±2,82	576±57
NR/MMT 7/MWCNT 0,3/H2O	3,07±0,50	5,26±0,51	7,34±0,46	16,99±1,78	562±35
NR/MMT 7/MWCNT 0,5/H2O	3,01±0,10	4,99±0,19	7,01±0,29	18,46±1,09	612±24
NR/MMT 7/MWCNT	2,12±0,41	3,93±0,46	5,59±0,49	17,76±1,66	663±36

1/H ₂ O					
NR/MMT 7/MWCNT 1,5/H ₂ O	2,94±0,08	4,81±0,09	6,76±0,12	16,11±1,09	599±22
NR/MMT 7/MWCNT 2/H ₂ O	2,74±0,13	4,47±0,18	6,39±0,22	15,92±1,21	613±23
NR/MMTC 7/MWCNT 3/H ₂ O	3,23±0,06	5,32±0,14	7,57±0,21	15,82±2,03	577±19
NR/MMT 7/MWCNT 4/H ₂ O	2,87±0,04	4,64±0,03	6,47±0,02	13,12±1,04	581±35

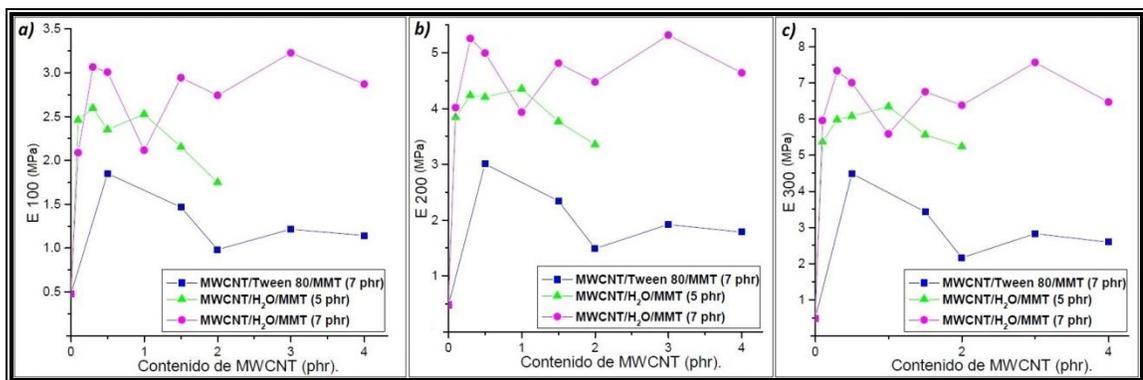


Figura 10. Módulo de tensión de nanocompuestos de NR/MMT/MWCNT y NR/MMTN/MWCNT: a) al 100 % de deformación (E₁₀₀), b) al 200 % de deformación (E₂₀₀) y c) al 300 % de deformación (E₃₀₀) en función del contenido de MWCNT.

De los datos presentados en la tabla 7 y la figura 10 es posible indicar que los nanocompuestos en donde los MWCNT fueron dispersados en agua destilada presentan mejores propiedades que las muestras en las que MWCNT se dispersó en la solución acuosa del surfactante Tween 80. Además, es posible observar de la figura 10 y del análisis de los valores obtenidos para E₁₀₀, E₂₀₀ y E₃₀₀ que las mayores mejoras en las propiedades mecánicas se obtuvieron a bajos contenidos de MWCNT. Esto es concordante con el proceso de preparación de nanocompuesto ya que por sobre 1 phr de MWCNT se observó una pérdida de la homogeneidad del nanocompuesto. Se apreció la formación

de un precipitado durante la preparación de las muestras de NR/MMT/MWCNT, lo que está en acorde con los resultados ya que las propiedades mecánicas mejoran en función del contenido de MWCNT hasta 0,3 phr, sobre ese valor no es posible observar una tendencia clara de mejora en las propiedades.

Es posible observar que el nanocompósito preparado con 7 phr de MMT y 0,3 phr de MWCNT presenta valores máximos para los módulos al 100 %, 200 % y 300 % de deformación con aumentos de 540 %, 611 % y 550 %, respectivamente. Para las muestras que contienen 5 phr de arcilla se aprecian diferencias. Para E100 se observa un comportamiento similar a la muestra de nanocompósito que contiene 7 phr de MMT. El valor máximo de E en este caso corresponde a un contenido de 0,3 phr de MWCNT con un aumento de 442% comparado con el módulo del caucho sin refuerzo. Para los valores de E200 no se diferencia un máximo único, al contrario los valores de E200 correspondientes a 0,3 y 0,5 phr de MWCNT presentan una diferencia de 0,03 entre ellos y con un aumento de 473 % con respecto al caucho prístino. Para E300 ocurre lo mismo que para E200 con la diferencia que su máximo valor alcanza a un contenido de 0,5 phr de MWCNT, la diferencia entre ellos es de 0,09 y el aumento en el módulo con respecto al caucho prístino es de 438%.

Como se aprecia de los valores presentados en la tabla 7, la resistencia a la tracción tiene tendencia a aumentar con la adición de MWCNT para muestras de nanocompósitos que contienen 5 y 7 phr de arcilla sin presencia de Tween 80. Sin embargo, esta tendencia se mantiene solo hasta un contenido de 0,5 phr de MWCNT, sobre 0,5 phr de MWCNT la resistencia a la tracción disminuye a medida que aumenta el contenido de MWCNT. Con respecto al caucho natural sin refuerzo, la resistencia a la tracción presenta un aumento del 56 % para nanocompósitos con 7 phr de arcilla y 46 % para aquellos con un contenido de 5 phr de arcilla. Con respecto a la elongación a la rotura, se presenta un comportamiento similar al de la resistencia a la tracción, con la

diferencia que ésta disminuye al aumentar el contenido de MWCNT, pero a partir de 0,5 phr de MWCNT no se aprecia una tendencia en los resultados, más bien presenta un comportamiento al azar.

La discusión general en este caso es que la arcilla actúa efectivamente como refuerzo del caucho natural debido a la fuerte interacción con la matriz y al mismo tiempo como agente dispersante para los MWCNT. La función de la arcilla como dispersante de los MWCNT se debe probablemente a la repulsión entre la arcilla y los MWCNT ya que las superficies de ambos están cargadas negativamente. El resultado es una mejor dispersión de los MWCNT en la matriz de caucho por la existencia de un efecto sinérgico entre la arcilla y los MWCNT.

En la tabla 8 se presentan los valores del módulo correspondientes al 100 %, 200 % y 300 % de deformación, resistencia a la tracción y elongación a la rotura para las muestras de NR/MMT y NR/MMT/MWCNT/Tween 80. Se puede observar que al aumentar la concentración de Tween 80 los módulos y la resistencia a la tracción disminuyen, mientras que la elongación a la rotura tiende a aumentar, posiblemente por pérdida de efecto sinérgico entre la arcilla y MWCNT. Esto se puede atribuir a que el Tween 80 interacciona con la arcilla en la muestra disminuyendo su interacción con la matriz polimérica y por ende debilitando su función como agente reforzante.

Tabla 8. Propiedades mecánicas de tensión de nanocompuestos de NR/MMT y NR/MMT/MWCNT (Tween 80).

Composición de nanocompuestos (phr)	E100 (MPa)	E200 (MPa)	E300 (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Elongación a la rotura (%)
NR/MMT 7	1,84±0,10	3,10±0,19	4,41±0,23	14,76±0,34	660±12
NR/MMT 7/MWCNT 0,5/Tween 80	1,85±0,04	3,01±0,09	4,49±0,14	14,54±1,49	679±23

NR/MMT 7/MWCNT 1,5/Tween 80	1,47±0,07	2,34±0,15	3,43±0,18	11,91±1,06	715±12
NR/MMT 7/MWCNT 2,0/Tween 80	0,98±0,05	1,49±0,08	2,16±0,09	9,62±1,04	852±25
NR/MMT 7/MWCNT 3,0/Tween 80	1,21±0,08	1,92±0,16	2,82±0,23	10,24±0,18	762±31

6.3. Estudio de refuerzos

En un nanocompósito con refuerzo híbrido, la mejora en las propiedades mecánicas puede corresponder al efecto de uno de los refuerzos o de ambos, ya sea como si estos se encontraran aislados o por la existencia de un efecto sinérgico entre ambos. Para evaluar dicho efecto aislado o sinérgico de los refuerzos, consideraremos la relación de la fracción de volumen de ambos refuerzos utilizados.

La tabla 9 presenta el contenido en phr, la fracción de volumen y la razón entre las fracciones de volumen de los refuerzos de muestras representativas. La fracción de volumen se representa por Φ_{MWCNT} y Φ_{MMT} para los nanotubos y arcilla, respectivamente. Los valores de Φ son siempre menores a 0,04 en comparación con los valores observados para compósitos con refuerzos convencionales como el negro de carbono o sílice, los que alcanzan valores por sobre 0,4. La tabla 10 contiene un resumen de las propiedades mecánicas de los nanocompósitos presentados en la tabla 9 y muestras de NR/MWCNT. Esta tabla contiene los resultados más relevantes para este estudio, donde se puede observar que las mayores mejoras en las propiedades mecánicas se obtuvieron para nanocompósitos con refuerzo híbrido.

Tabla 9. Composición de nanocompuestos de NR y mezclas de arcilla con MWCNT como refuerzos híbridos.

Muestra	MWCNT	MMT	Fracción de volumen		Razón de fracción de volumen	
	Phr	Phr	Φ_{MWCNT}	Φ_{MMT}	$\Phi_{\text{MWCNT}}/\Phi_{\text{MMT}}$	$\Phi_{\text{MMT}}/\Phi_{\text{MWCNT}}$
NR/MWCNT/MMT	0,5	5	0,00244	0,01621	-	6,645
NR/MWCNT/MMT	0,5	7	0,00242	0,02255	-	9,319
NR/MWCNT/MMT	0,5	10	0,00240	0,03191	-	13,284
NR/MWCNT/MMT	0,1	5	0,00049	0,01624	0,030	-
NR/MWCNT/MMT	0,3	5	0,00147	0,01623	0,091	-
NR/MWCNT/MMT	0,5	5	0,00244	0,01621	0,151	-
NR/MWCNT/MMT	1	5	0,00487	0,01617	0,301	-
NR/MWCNT/MMT	1,5	5	0,00729	0,01613	0,452	-
NR/MWCNT/MMT	2	5	0,00969	0,01609	0,602	-

Tabla 10. Resumen de propiedades mecánicas de tensión para nanocompuestos de NR/MWCNT, NR/MMT y NR/MWCNT/MMT.

Muestra	E100 (MPa)	E200 (MPa)	E300 (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Elongación a la rotura (%)
NR	0,48	0,74	1,13	11,86	944
NR/MWCNT 0,5	0,68	1,03	1,48	11,55	926
NR/MWCNT 1,0	0,55	0,90	1,36	11,55	936
NR/MWCNT 1,5	0,73	1,16	1,74	11,54	844
NR/MWCNT 2,0	0,77	1,17	1,64	13,43	915
NR/MMT 3,0	1,06	1,68	2,45	14,16	855
NR/MMT 5,0	1,71	2,87	4,08	15,83	716
NR/MMT 7,0	1,84	3,10	4,41	14,76	660
NR/MWCNT 0,1/ MMT 5,0	2,46	3,84	5,37	15,69	626
NR/MWCNT 0,3/ MMT 5,0	2,60	4,24	5,98	16,74	605
NR/MWCNT 0,5/ MMT 5,0	2,35	4,21	6,08	17,32	603
NR/MWCNT 1,0/ MMT 5,0	2,53	4,36	6,35	16,75	588
NR/MWCNT 1,5/ MMT 5,0	2,15	3,77	5,57	15,88	608

NR/MWCNT 2,0/ MMT 5,0	1,75	3,36	5,24	16,30	634
NR/MWCNT 0,5/ MMT 5,0	2,35	4,21	6,08	17,32	606
NR/MWCNT 0,5/ MMT 7,0	3,01	4,99	7,01	18,46	612
NR/MWCNT 0,5 MMT 10,0	3,30	5,38	7,31	16,21	650

En la figura 11 se presentan las variaciones del módulo a 100 % de deformación en función de la razón de la fracción de volumen de los refuerzos. Es posible inferir de la figura 11a que los nanocompuestos con razón de fracción de volumen menor a 0,1 y con contenido de arcilla constante de 5 phr presentan valores de módulo a 100 % de deformación mayores que los nanocompuestos híbridos con un contenido mayor de MWCNT. Con respecto a la figura 11b se observa que existe una tendencia al aumento del módulo con el aumento en el contenido de arcilla.

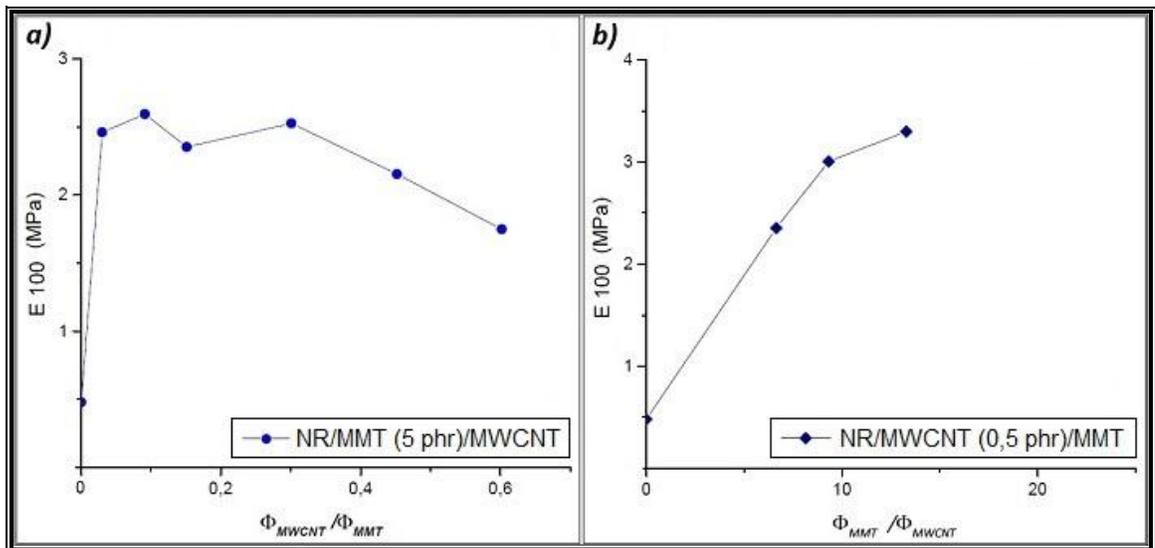


Figura 11. (a) Razón de fracción de volumen de MWCNT/arcilla en nanocompuestos híbridos con un contenido constante de arcilla versus el módulo a 100% de deformación; (b) Razón de fracción de volumen de arcilla/MWCNT en nanocompuestos híbridos con contenido constante de MWCNT versus el módulo a 100% de deformación.

El análisis de los resultados de la figura 11 indica que existe una tendencia a incrementar el módulo E100 con el aumento del contenido de arcilla en el nanocompósito. Esto podría ser atribuido a la existencia de una relación específica de la fracción de volumen de MWCNT y arcilla que favorece la formación de la llamada “red de refuerzo”, dando como resultado un mejoramiento de las propiedades mecánicas. Por tanto, una pequeña cantidad de MWCNT podría incrementar la conexión entre las partículas de arcilla. Los nanocompósitos híbridos con un alto contenido de arcilla mostraron mejores propiedades mecánicas debido a que la arcilla interactúa con los grupos polares de compuestos no caucho que estabiliza las partículas de caucho en la suspensión coloidal, tales como fosfolípidos o proteínas.

6.4. Ensayos de caracterización

6.4.1. Espectroscopia Raman

Las muestras de NR, MWCNT, NR/MWCNT y NR/MWCNT/MMT se caracterizaron por medio de espectroscopia Raman. Los espectros para cada muestra se presentan en la figura 12 y en la tabla 11 se adjuntan las bandas más características reportadas en la literatura para MWCNT y NR^{58,59}.

Tabla 11. Bandas más características y desplazamientos Raman para MWCNT y NR.

Material	Desplazamiento Raman (cm ⁻¹)	Asignación.
NR	1675	-C=C- Stretching.
NR	1460	-CH ₂ Deformación.
NR	1442	-CH ₂ Deformación.
NR	1002	-C-C- Stretching.
MWCNT	1601	Banda G.
MWCNT	1309	Banda D.

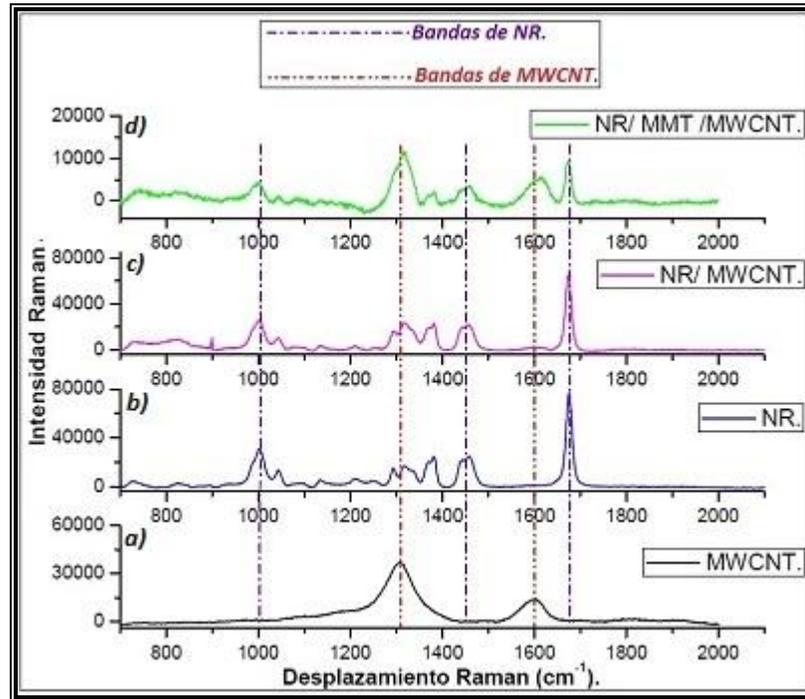


Figura 12. Espectros Raman de: a) MWCNT, b) NR, c) NR/MWCNT y d) NR/MWCNT/MMT.

Los espectros de NR y NR/MWCNT son muy similares entre sí. Las bandas características del caucho pueden observarse con similar intensidad en ambos. Además, se puede apreciar que las bandas propias de MWCNT son prácticamente imperceptibles. De ellos se puede inferir que la muestra de NR/MWCNT no presenta mayores diferencias con el espectro de NR, lo que puede ser atribuido al bajo contenido de MWCNT y que probablemente no afecta las propiedades del NR.

Para la muestra de NR/MWCNT/MMT se aprecian mayores diferencias, si bien aparecen todas las bandas características del caucho, estas tienen una menor intensidad. La banda a 1300 cm^{-1} aproximadamente se puede asociar a la banda D de MWCNT, o bien a una nueva banda debido a la interacción de MMT y MWCNT en la muestra. Se observa claramente la banda G de MWCNT a diferencia del espectro de NR/MWCNT donde se asocia a un “bulto” próximo a la banda del -C=C- del caucho. Con respecto a las bandas G y D de los

MWCNT se observa que la banda D es de mayor intensidad que la banda G para el espectro a) y d), la relación de sus intensidades (I_D/I_G) es: 0,3 para MWCNT y 2 para NR/MWCNT/MMT. Esto se asocia a mayores defectos del nanotubo en el material con refuerzo híbrido asociados al proceso de preparación de los nanocompósitos.

6.4.2. Difracción de rayos X (DRX)

Empleando la ley de Bragg junto con los datos de los ángulos de difracción obtenemos la distancia interláminar en el plano (001) de la arcilla. Es importante considerar que la distancia interláminar es inversamente proporcional al ángulo de difracción, por ello es que la presencia de *peaks* de difracción a ángulos menores es un factor que puede ser asociado a un incremento en el espaciado entre las láminas de la arcilla, el cual se puede relacionar con la presencia de una estructura intercalada en la matriz. En contraste, la ausencia de un *peak* se puede atribuir a una pérdida de la estructura cristalina de la arcilla. En este caso se trata de una estructura exfoliada. Sin embargo, el análisis de difracción de rayos X por sí solo puede dar lugar a falsas interpretaciones de la extensión de la exfoliación. Factores como la dilución de arcilla, ensanchamiento de los *peaks* y su orientación en la matriz hacen que la caracterización por DRX en nanocompósitos de polímero sea susceptible a errores. La dilución de la arcilla y ensanchamiento de los *peaks* pueden proporcionar una idea errónea de que se ha producido la exfoliación, por el contrario, los efectos de orientación pueden dar lugar a una falsa conclusión de que la exfoliación no ha ocurrido, es por ello que para determinar la presencia de una estructura u otra éste análisis debe apoyarse con otros estudios³³.

En la tabla 12 se presentan los datos de intensidad de difracción y distancia interláminar y en la figura 13 se presenta el patrón de difracción de rayos – X correspondiente al plano d(001) de MMT, las muestras de NR/MMT y NR/MMT/MWCNT.

Tabla 12. Valores de ángulo de difracción y distancia interláminar de la arcilla MMT en nanocompuestos calculados de acuerdo a la ley de Bragg.

Muestra	Ángulo (2θ)	Distancia interláminar $d(001)$ (nm)
MMT	$7,32^\circ$	1,21
NR/MMT (5 phr).	$6,73^\circ$	1,31
NR/MMT (5 phr)/MWCNT (0,3 phr).	$6,70^\circ$	1,32

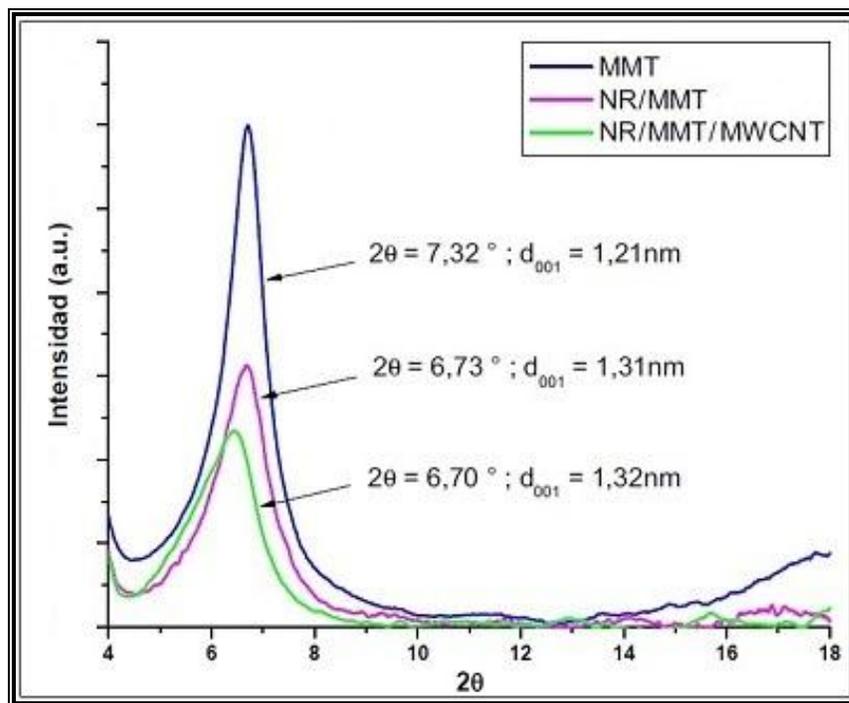


Figura 13. Difractograma de rayos-X de MMT, nanocompuestos NR/MMT (5 phr) y para NR/MMT (5 phr)/MWCNT (0,3 phr) en intervalo de ángulo 2θ entre 2 y 20° .

Del difractograma de rayos-X y la tabla 12 se observa que no existen cambios significativos de la distancia interláminar $d(001)$. Junto con los datos provistos por espectroscopia Raman y éste análisis, es posible inferir que las mejoras en las propiedades mecánicas de los nanocompuestos se pueden atribuir a que la arcilla promueve la dispersión de los MWCNT en la matriz de caucho y no a una exfoliación de sí misma. Esto concuerda con la idea de que los MWCNT facilitarían la formación de redes entre las láminas de arcilla.

6.4.3. Microscopia de transmisión electrónica (TEM)

Las micrografías TEM se presentan en la figura 14 que permite observar que la morfología de la matriz es parcialmente intercalada concordante con los resultados obtenidos del análisis de rayos-X.

No se observan los nanotubos de carbono, lo que se puede atribuir a la destrucción durante la preparación del nanocompósito o a las condiciones de operación del equipo.

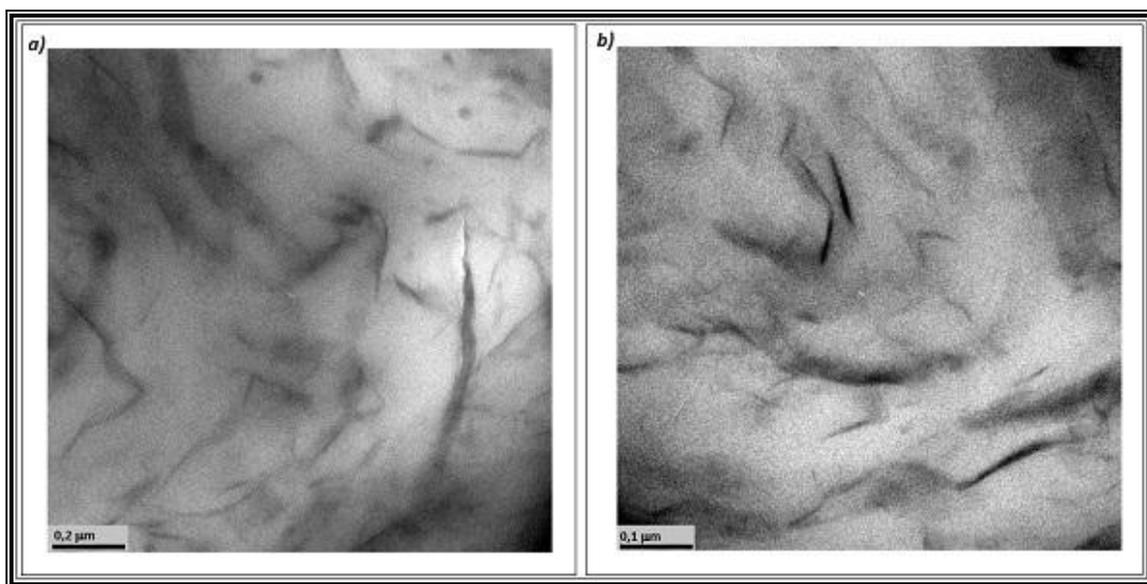


Figura 14. Micrografías TEM de la muestra de NR/MMT (5 phr)/MWCNT (0,3 phr); a) 0,2 μm y b) 0,1 μm .

6.4.4. Análisis termogravimétrico (TGA)

El propósito de este análisis es poder obtener información acerca de la estabilidad térmica del NR, NR/MMT y NR/MMT/MWCNT y comparar los resultados a fin de determinar cuál de ellos es térmicamente más estable y como se ve favorecida o desfavorecida la matriz al incorporar los refuerzos. En la figura 15 se presentan las curvas de análisis termogravimétrico (TGA) y las

curvas derivadas del análisis termogravimétrico (DTG) para las muestras en estudio y en la tabla 13 se adjuntan los datos obtenidos.

Tabla 13. Análisis termogravimétrico de NR y nanocompuestos de NR/MMT y NR/MMT/MWCNT.

Muestra	Temp. a 50% Pérdida de Masa (°C)	DTG (Peak) (°C)	DTG (%/min)	Residuo (%)
NR	383	380	-36,5	1,4
NR /MMT (5phr)	389	383	-31,3	7,4
NR /MMT(5phr)/MWCNT(0,3phr)	391	385	-30,2	8,6

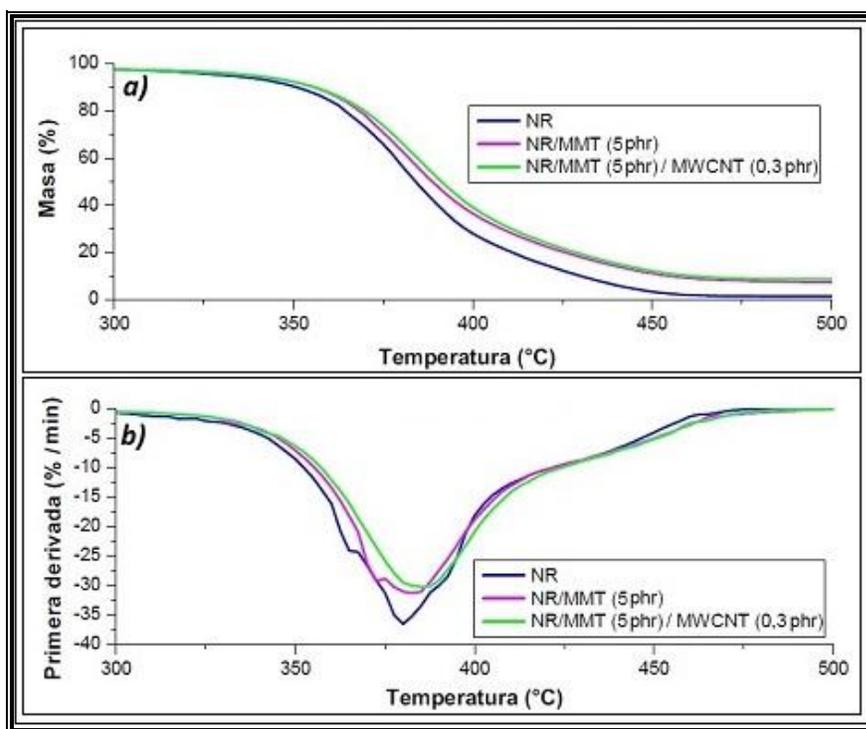


Figura 15. Análisis termogravimétrico para NR, NR/MMT y NR/MMT/MWCNT; a) Análisis termogravimétrico (TGA) y b) curvas derivada del análisis termogravimétrico (DTG).

De la tabla 13 es posible indicar que existe un aumento en la temperatura a la cual tiene lugar el 50 % de pérdida de masa del NR al reforzarlo con MMT y con refuerzo híbrido (MMT/MWCNT). El aumento de la estabilidad térmica es de 6

°C para NR/MMT y de 8 °C para NR/MMT/MWCNT con respecto al caucho prístino.

Para la velocidad de descomposición térmica de los nanocompuestos se observa que las muestras de NR/MMT la velocidad de descomposición descendió aproximadamente en un 14 % y para la muestra de NR/MMT/MWCNT ésta tiene un descenso de 17 % frente al caucho sin refuerzo. La temperatura a la que se alcanza la máxima velocidad de degradación aumenta en 3 °C para la muestra NR/MMT y 5 °C para la muestra NR/MMT/MWCNT con respecto a la temperatura de descomposición de NR.

A partir de estos datos se puede inferir que la adición de refuerzos aumenta la temperatura de degradación y disminuye la velocidad de descomposición térmica comparada con la matriz sin refuerzos. Esto indica que las muestras presentan mayor estabilidad frente al aumento de temperatura, probablemente asociado a las propiedades de la arcilla y de los nanotubos. Además al incorporar refuerzos en la matriz se observa un aumento en el porcentaje de residuo. Esto puede ser asociado principalmente a la presencia de arcilla y posibles compuestos que pueden formar en presencia de MWCNT.

6.4.5. Análisis mecanodinámico (DMA)

Del análisis mecanodinámico es posible obtener datos acerca del comportamiento viscoelástico del material. De los ensayos realizados es posible obtener información de la respuesta de las muestras en estudio frente a condiciones de tensión, deformación y temperatura variables, expresadas en los parámetros de modulo de almacenamiento (E'), modulo de pérdida (E'') y ángulo de desfase o factor de pérdida ($\tan \delta$).

En la Figura 16 se presentan la variación del módulo de almacenamiento (E'), módulo de pérdida (E'') y ángulo de desfase o factor de pérdida ($\tan \delta$) en

función de la temperatura, para las muestras de NR, NR/MMT, NR/MMT/MWCNT.

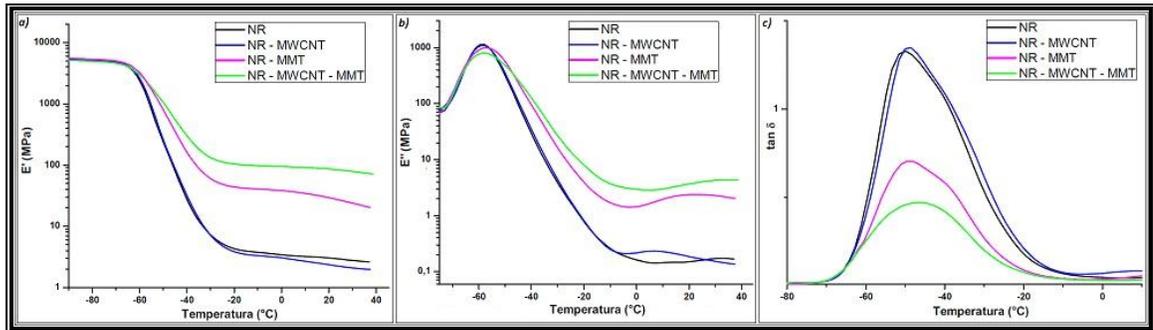


Figura 16. Análisis DMA de NR y diferentes nanocompuestos en base de NR: a) módulo de almacenamiento (E'), b) módulo de pérdida (E'') y c) ángulo de desfase o factor de pérdida ($\tan \delta$).

El módulo de almacenamiento (E') disminuye abruptamente entre las temperaturas $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Sin embargo, el compuesto con refuerzo híbrido presenta un desplazamiento de esta caída a temperaturas mayores respecto del NR, lo que se atribuiría a interacción de los refuerzos con la matriz.

Con respecto al módulo de pérdida, se observa una leve disminución del *peak* con la adición de refuerzos, el menor valor es para la muestra con refuerzo híbrido, este *peak* se asocia a la temperatura de transición vítrea del material. La muestra que posee el menor valor de módulo de pérdida presenta una menor movilidad de sus cadenas poliméricas en comparación a las otras muestras.

Para el ángulo de desfase o factor de pérdida ($\tan \delta$), se observa que la muestra que contiene solo MWCNT como refuerzo no presenta mayor diferencia que NR. Esto se puede asociar a que la pequeña cantidad de nanotubos presente en la muestra no altera de manera importante las propiedades físicas del material, tal como se observó anteriormente por espectroscopia Raman. Las muestras con arcilla como refuerzo y la muestra con refuerzo híbrido presentan valores de ángulo de desfase menores que NR.

Esto podría indicar que existe una fuerte interacción entre el refuerzo y la matriz que para el caso de la muestra NR/MMT/MWCNT puede deberse a la formación de la “red de refuerzo” que mejora sustancialmente las propiedades del material.

6.4.6. Espectroscopia dieléctrica

Esta técnica se utilizó para medir la conductividad de los nanocompuestos, las propiedades eléctricas de los nanocompuestos dependen principalmente de la forma en que las partículas se distribuyen a través de la matriz polimérica. La figura 17 ilustra la variación de la conductividad con la frecuencia.

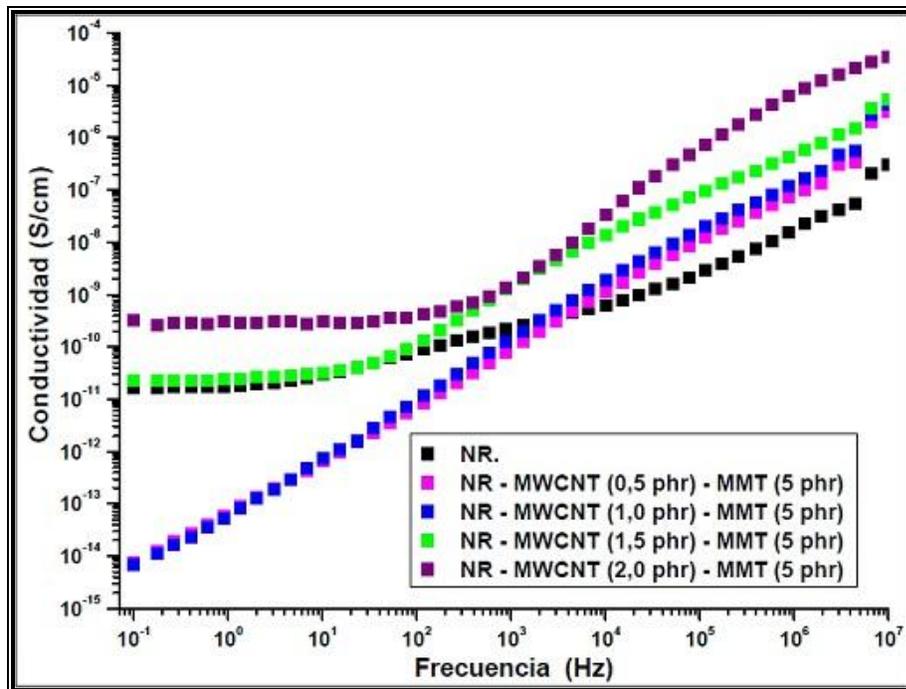


Figura 17. Conductividad eléctrica de NR y nanocompuestos de NR medida como función de la frecuencia.

De la figura 17 se observa que a bajas frecuencias las muestras que contienen 0,5 y 1,0 phr de MWCNT presentan menor conductividad que NR, sin embargo, a medida que aumenta la frecuencia su conductividad es mayor. En estas

muestras no se observa el *plateau* que presenta el NR y los nanocompósitos con 1,5 y 2,0 phr MWCNT. Se puede concluir que para estos nanocompósitos la conductividad es dependiente de la frecuencia en todo el rango.

Para las muestras de NR y los nanocompósitos con 1,5 y 2,0 phr de MWCNT se aprecian dos zonas claramente diferenciadas, una a bajas frecuencias y otra a altas frecuencias, el límite entre una zona y otra es cerca de los 10 Hz. En la zona a baja frecuencia se observa un *plateau* asociado a la conductividad de corriente continua. En esta zona la conductividad es independiente de la frecuencia y se mantiene constante, a diferencia de lo que sucede a altas frecuencias, en donde se observa que la conductividad depende del valor de la frecuencia.

La conductividad difiere según el grado de cristalinidad que presenten los nanocompósitos. En materiales amorfos se observa claramente las dos zonas, mientras que para materiales cristalinos, en este rango de frecuencias, no se observa la zona en que la conductividad es independiente de la frecuencia⁶⁶. De esto es posible inferir que los nanocompósitos con contenidos en MWCNT de 0,5 y 1,0 phr las cadenas de polímero se encuentran más ordenadas y restringidas en su movimiento por la interacción con MMT y MWCNT, lo que corroboraría la formación de una red de refuerzo, a diferencia de los que ocurre con los nanocompósitos con 1,5 y 2,0 phr de MWCNT que como se mencionó en análisis anteriores altos contenidos de MWCNT no producen mejoras importantes en los nanocompósitos debido a la poca homogeneidad en la dispersión de los refuerzos en la matriz, conservando la libertad de las cadenas.

7. CONCLUSIONES

- La arcilla comercial tiene una mejor interacción con el caucho natural que la arcilla nacional, reflejada en la mejora de las propiedades mecánicas que presentan los nanocompósitos NR/MMT.
- El grado de dispersión de los MWCNT en la matriz de caucho natural disminuye drásticamente en presencia de la arcilla al usar Tween 80. Sin embargo, sin uso de surfactante se obtuvo una buena dispersión de los nanotubos en la matriz polimérica por la repulsión entre MWCNT y la arcilla.
- Los nanocompósitos con refuerzo híbrido presentan mejoras significativas de las propiedades mecánicas, comparados con el caucho natural y el nanocompósito reforzado solo con arcilla alcanzando un aumento de 540 % comparado con NR. Se concluye que la arcilla promueve la dispersión de los MWCNT en la matriz de caucho natural.
- Del estudio de refuerzos es posible concluir que existe un mínimo contenido de MWCNT para el cual las propiedades mejoran coherentemente, a diferencia de la arcilla, que muestra un incremento en las propiedades mecánicas a medida que aumenta su concentración en la muestra.
- La difracción de rayos X y las imágenes TEM muestran que el polímero se encuentra parcialmente intercalado en el nanocompósito preparado con refuerzo híbrido, lo que explicaría las mejoras obtenidas en las propiedades mecánicas.
- La espectroscopia Raman muestra que en el nanocompósito con refuerzo híbrido los nanotubos de carbono poseen mayor defecto comparado con los MWCNT prístinos. Esto puede ser uno de los

factores que podría aumentar tanto las interacciones entre las cargas como también con la matriz elastomérica.

- La adición de refuerzos aumenta la temperatura de degradación y disminuye la velocidad de descomposición térmica del NR.
- De los análisis de DMA y espectroscopia dieléctrica, es posible concluir que la adición de refuerzo híbrido al caucho produce un material más rígido, disminuyendo la movilidad de sus cadenas por la interacción con los refuerzos.

8. BIBLIOGRAFÍA

1. Jordan, J.; Jacob, K. I.; Tannenbaum, R.; Sharaf, M. A.; Jasiuk, I., Experimental trends in polymer nanocomposites—a review. *Materials Science and Engineering: A* **2005**, 393 (1–2), 1-11.
2. Harris, B. **1999**, *Engineering composite materials*. Londres. The institute of materials. 194p.
3. Gunasekaran, S.; Natarajan, R. K.; Kala, A., FTIR spectra and mechanical strength analysis of some selected rubber derivatives. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2007**, 68 (2), 323-330.
4. Leblanc, J. **2010**. Filled Polymers Science and Industrial Application, CRC Press Taylor & Press group, Boca Raton. 446p.
5. Yang, J.; Tian, M.; Jia, Q.-X.; Shi, J.-H.; Zhang, L.-Q.; Lim, S.-H.; Yu, Z.-Z.; Mai, Y.-W., Improved mechanical and functional properties of elastomer/graphite nanocomposites prepared by latex compounding. *Acta Materialia* **2007**, 55 (18), 6372-6382.
6. Joly, S.; Garnaud, G.; Ollitrault, R.; Bokobza, L.; Mark, J. E., Organically Modified Layered Silicates as Reinforcing Fillers for Natural Rubber. *Chemistry of Materials* **2002**, 14 (10), 4202-4208.
7. Varghese, S.; Karger-Kocsis, J., Natural rubber-based nanocomposites by latex compounding with layered silicates. *Polymer* **2003**, 44 (17), 4921-4927.

8. Frogley, M. D.; Ravich, D.; Wagner, H. D., Mechanical properties of carbon nanoparticle-reinforced elastomers. *Composites Science and Technology* **2003**, 63 (11), 1647-1654.
9. Bokobza, L., Multiwall carbon nanotube elastomeric composites: A review. *Polymer* **2007**, 48 (17), 4907-4920.
10. Arroyo, M.; López-Manchado, M. A.; Valentín, J. L.; Carretero, J., Morphology/behaviour relationship of nanocomposites based on natural rubber/epoxidized natural rubber blends. *Composites Science and Technology* **2007**, 67 (7–8), 1330-1339.
11. Arroyo, M.; López-Manchado, M. A.; Herrero, B., Organo-montmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds. *Polymer* **2003**, 44 (8), 2447-2453.
12. Siliani, M.; López-Manchado, M. A.; Valentín, J. L.; Arroyo, M.; Marcos, A.; Khayet, M.; Villaluenga, J. P. G., Millable Polyurethane/Organoclay Nanocomposites: Preparation, Characterization, and Properties. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2007**, 7 (2), 634-640.
13. Vaia, R. A.; Wagner, H. D., Framework for nanocomposites. *Materials Today* **2004**, 7 (11), 32-37.
14. Bockstaller, M. R.; Mickiewicz, R. A.; Thomas, E. L., Block Copolymer Nanocomposites: Perspectives for Tailored Functional Materials. *Advanced Materials* **2005**, 17 (11), 1331-1349.
15. Kraus, G., *Reinforcement of elastomers*. Interscience Publishers: 1965.

16. Giannelis, E. P., Polymer-layered silicate nanocomposites: Synthesis, properties and applications. *Applied Organometallic Chemistry* **1998**, 12 (10-11), 675-680.
17. Valadares, L. F.; Leite, C. A. P.; Galembeck, F., Preparation of natural rubber–montmorillonite nanocomposite in aqueous medium: evidence for polymer–platelet adhesion. *Polymer* **2006**, 47 (2), 672-678.
18. Rezende, C. A.; Bragança, F. C.; Doi, T. R.; Lee, L.-T.; Galembeck, F.; Boué, F., Natural rubber-clay nanocomposites: Mechanical and structural properties. *Polymer* **2010**, 51 (16), 3644-3652.
19. R. verdejo, M. A. I.-M., V. Kenny, (Chap. 6) Carbon Nanotube Reinforced Rubber composites. In *Rubber nanocomposites: preparation, properties and applications*, S.Thomas, R. S., Ed. Wiley & Sons Ltda: **2010**.
20. Liu, L.; Grunlan, J. C., Clay Assisted Dispersion of Carbon Nanotubes in Conductive Epoxy Nanocomposites. *Advanced Functional Materials* **2007**, 17 (14), 2343-2348.
21. Tang, C.; Xiang, L.; Su, J.; Wang, K.; Yang, C.; Zhang, Q.; Fu, Q., Largely Improved Tensile Properties of Chitosan Film via Unique Synergistic Reinforcing Effect of Carbon Nanotube and Clay. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, 112 (13), 3876-3881.
22. Haiyun Ma and Lifang Tong and Zhongbin Xu and Zhengping, F., Synergistic effect of carbon nanotube and clay for improving the flame retardancy of ABS resin. *Nanotechnology* **2007**, 18 (37), 375602. 1 - 8.

23. Morán., R. C. Fabricación y caracterización de materiales compuestos de matriz polimérica reforzada con nanofibras de carbono. Universidad Rey Juan Carlos, 2011.
24. Sengupta, R.; Chakraborty, S.; Bandyopadhyay, S.; Dasgupta, S.; Mukhopadhyay, R.; Auddy, K.; Deuri, A. S., A short review on rubber/clay nanocomposites with emphasis on mechanical properties. *Polymer Engineering & Science* **2007**, 47 (11), 1956-1974.
25. Yehia, A. A.; Akelah, A. M.; Rehab, A.; El-Sabbagh, S. H.; El Nashar, D. E.; Koriem, A. A., Evaluation of clay hybrid nanocomposites of different chain length as reinforcing agent for natural and synthetic rubbers. *Materials & Design* **2012**, 33 (0), 11-19.
26. Jeon, I.-Y.; Baek, J.-B., Nanocomposites Derived from Polymers and Inorganic Nanoparticles. *Materials* **2010**, 3 (6), 3654-3674.
27. Thomas, S.; Stephen, R., *Rubber Nanocomposites: Preparation, Properties and Applications*. Wiley: **2010**. 729p
28. Kumar, A. P.; Depan, D.; Singh Tomer, N.; Singh, R. P., Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization—Trends and future perspectives. *Progress in Polymer Science* **2009**, 34 (6), 479-515.
29. Pavlidou, S.; Papaspyrides, C. D., A review on polymer–layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science* **2008**, 33 (12), 1119-1198.
30. Fu, S.-Y.; Feng, X.-Q.; Lauke, B.; Mai, Y.-W., Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites. *Composites Part B: Engineering* **2008**, 39 (6), 933-961.

31. Gacitua, W.; Ballerini, A.; Zhang, J., Polymer Nanocomposites: Synthetic and Natural Fillers a Review. *Maderas. Ciencia y tecnología* **2005**, *7*, 159-178.
32. Rozenberg, B. A.; Tenne, R., Polymer-assisted fabrication of nanoparticles and nanocomposites. *Progress in Polymer Science* **2008**, *33* (1), 40-112.
33. Tjong, S. C., Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2006**, *53* (3–4), 73-197.
34. Kuilla, T.; Bhadra, S.; Yao, D.; Kim, N. H.; Bose, S.; Lee, J. H., Recent advances in graphene based polymer composites. *Progress in Polymer Science* **2010**, *35* (11), 1350-1375.
35. Carretero-Gonzalez, J.; Retsos, H.; Giannelis, E. P.; Ezquerro, T. A.; Hernandez, M.; Lopez-Manchado, M. A., Miscibility-dispersion, interfacial strength and nanoclay mobility relationships in polymer nanocomposites. *Soft Matter* **2009**, *5* (18), 3481-3486.
36. Ciullo, P. A., *Industrial Minerals and Their Uses: A Handbook and Formulary*. Noyes Publications: **1996**. 647p.
37. Alexandre, M.; Dubois, P., Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2000**, *28* (1–2), 1-63.
38. Duncan, T. V., Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors. *Journal of Colloid and Interface Science* **2011**, *363* (1), 1-24.

39. Sinha Ray, S.; Okamoto, M., Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science* **2003**, *28* (11), 1539-1641.
40. Mohan, T. P.; Kuriakose, J.; Kanny, K., Effect of nanoclay reinforcement on structure, thermal and mechanical properties of natural rubber–styrene butadiene rubber (NR–SBR). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2011**, *17* (2), 264-270.
41. Rakesh Kumar, S. O., Amanpreet Singh and Aparna Sharma, Carbon Nanotube Based Nanocomposites and their Applications - A Review *Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences* **2013**, *3* (2), 906-912.
42. Zhou, X.; Zhu, Y.; Gong, Q.; Liang, J., Preparation and properties of the powder SBR composites filled with CNTs by spray drying process. *Materials Letters* **2006**, *60* (29–30), 3769-3775.
43. Merkoçi, A., Carbon Nanotubes in Analytical Sciences. *Microchimica Acta* **2006**, *152* (3-4), 157-174.
44. Fritzsche, J.; Lorenz, H.; Klüppel, M., CNT Based Elastomer-Hybrid-Nanocomposites with Promising Mechanical and Electrical Properties. *Macromolecular Materials and Engineering* **2009**, *294* (9), 551-560.
45. Gournis, D.; Karakassides, M. A.; Bakas, T.; Boukos, N.; Petridis, D., Catalytic synthesis of carbon nanotubes on clay minerals. *Carbon* **2002**, *40* (14), 2641-2646.
46. Saifuddin, N.; Raziah, A. Z.; Junizah, A. R., Carbon Nanotubes: A Review on Structure and Their Interaction with Proteins. *Journal of Chemistry* **2013**, 1-18.

47. Bokobza, L.; Kolodziej, M., On the use of carbon nanotubes as reinforcing fillers for elastomeric materials. *Polymer International* **2006**, *55* (9), 1090-1098.
48. Vaisman, L.; Wagner, H. D.; Marom, G., The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. *Advances in Colloid and Interface Science* **2006**, *128–130* (0), 37-46.
49. Bystrzejewski, M.; Huczko, A.; Lange, H.; Gemming, T.; Büchner, B.; Rummeli, M. H., Dispersion and diameter separation of multi-wall carbon nanotubes in aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, *345* (2), 138-142.
50. Cowie, J. M. K. G.; Arrighi, V., *Polymers: chemistry and physics of modern materials*. CRC Press: 3^a ed. **2007**. 520p.
51. Peng, Z.; Feng, C.; Luo, Y.; Li, Y.; Kong, L. X., Self-assembled natural rubber/multi-walled carbon nanotube composites using latex compounding techniques. *Carbon* **2010**, *48* (15), 4497-4503.
52. Rodgers, B., *Rubber Compounding: Chemistry and Applications*. Taylor & Francis: **2004**. 645p.
53. Rippel, M. M.; Galembeck, F., Nanostructures and adhesion in natural rubber: new era for a classic. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2009**, *20*, 1024-1030.
54. De, S. K.; White, J. R., *Rubber Technologist's Handbook*. Rapra Technology Limited: **2001**. 598p.
55. Nawamawat, K.; Sakdapipanich, J. T.; Ho, C. C.; Ma, Y.; Song, J.; Vancso, J. G., Surface nanostructure of *Hevea brasiliensis* natural rubber latex

particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2011**, 390 (1–3), 157-166.

56. Ciesielski, A.; Limited, R. T., *An Introduction to Rubber Technology*. Rapra Technology Limited: **1999**. 189p.

57. Ferrari, A. C.; Robertson, J., Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B* **2000**, 61 (20), 14095-14107.

58. Nallasamy, P.; Mohan, S., Vibrational spectra of cis-1, 4-polyisoprene. *Arabian Journal for Science and Engineering* **2004**, 29 (1; PART A), 17-26.

59. Crossley, B. L.; Glauvitz, N. E.; Quinton, B. T.; Coutu, R.; Collins, P. J., Characterizing multi-walled carbon nanotube synthesis for field emission applications. *Carbon nanotubes applications on electron devices. In Tech Education and Publishing, Croatia* **2011**, 105-126.

60. Popov, V. N., Carbon nanotubes: properties and application. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2004**, 43 (3), 61-102.

61. Price, D. M.; Hourston, D. J.; Dumont, F., Thermogravimetry of Polymers. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R.A. Meyers (Ed.) John Wiley & Sons, Ltd. Chichester, **2000**. pp. 8094–8105.

62. Menard, K. P., *Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction, Second Edition*. Taylor & Francis: **2008**. 228p.

63. Connor, M. T.; Roy, S.; Ezquerro, T. A.; Baltá Calleja, F. J., Broadband ac conductivity of conductor-polymer composites. *Physical Review B* **1998**, 57 (4), 2286-2294.

64. Kremer, F.; Schönhals, A., *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Springer Berlin Heidelberg: **2003**. 729p.
65. Hernández, M.; Bernal, M. d. M.; Verdejo, R.; Ezquerra, T. A.; López-Manchado, M. A., Overall performance of natural rubber/graphene nanocomposites. *Composites Science and Technology* **2012**, 73 (0), 40-46.
66. Mujal-Rosas, R.; Orrit-Prat, J.; Ramis-Juan, X.; Marin-Genesca, M.; Rahhali, A., Características dieléctricas de diversos polímeros (PVC, EVA, HDPE, y PP) reforzados con neumáticos fuera de uso (GTR). *Afinidad LXVIII. Revista de química teórica y aplicada* **2012**, 68 (554). 263-273.
67. Astudillo, P. 2013. Preparación y estudio de nanocompósitos híbridos en base de caucho natural, silicato de calcio y montmorillonita. Memoria de Ingeniero Químico. Santiago, Universidad Tecnológica Metropolitana, Facultad de Ciencias Naturales, Matemáticas y del Medio Ambiente. 83 p.