



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

***ESTUDIOS DE RESISTENCIA QUÍMICA DE PELÍCULAS DE NANOCOMPUESTOS
DE POLICLOROPRENO***

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

MARTÍN SORIANO LUNA



TUTOR: MIRNA ROSA ESTRADA YÁNEZ
AÑO: 2008



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) la beca otorgada para la elaboración del trabajo de tesis.

Agradezco al Posgrado de Ciencias Químicas, a la Facultad de Química y al Instituto de Investigaciones en Materiales por las facilidades prestadas para la realización de mi trabajo de investigación.

Agradezco a mi tutora la Dra. Mirna R. Estrada por su dirección, apoyo, comprensión y la educación que me proporcionó durante todo el tiempo que desarrolle mi trabajo bajo su tutela, ya que más que una tutora ha sido una mentora.

Agradezco a mis padres (Defina y Martín) por su apoyo, especialmente a mi madre por su amor incondicional.

Agradezco a mis hermanos que me apoyaron en los momentos más difíciles de mis estudios (Elena, Mauricio, Graciela).

Agradezco a mis compañeros de laboratorio (Lilian, Osmar, Leonarda, Daniel, Jesús, William, Miguel, Mauricio) por su apoyo y compañerismo.

Agradezco la compañía de mis demás compañeros del IIM, por su compañía en los momentos en que solía trabajar solo.

Agradezco a DIOS por todo lo que he vivido.

Agradezco a los técnicos Esteban Fragoso Israel, Carlos Flores Morales y al Sr. Miguel Víctor Díaz Cirino.

Agradezco a Karina Moysen Leyra † por haberme enseñado a ser libre...

CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN. ¡Error! Marcador no definido.
 - 1.1. Nanocompuestos. ¡Error! Marcador no definido.
 - 1.2. Nanocompuestos de matriz polimérica. ¡Error! Marcador no definido.
 - 1.3. Arcillas Nanoestructuradas. ¡Error! Marcador no definido.
 - 1.4. Preparación de NC de matriz polimérica con arcillas. ¡Error! Marcador no definido.
 - 1.5. Propiedades de los nanocompuestos. ¡Error! Marcador no definido.
 - 1.5.1. Propiedades Mecánicas. ¡Error! Marcador no definido.
 - 1.5.2. Estabilidad térmica. ¡Error! Marcador no definido.
 - 1.5.3. Propiedades de barrera. ¡Error! Marcador no definido.
 - 1.6. El policloropreno. ¡Error! Marcador no definido.
 - 1.7. Resistencia química. ¡Error! Marcador no definido.
 - 1.8. Nanocompuestos de Policloropreno y Resistencia Química. ¡Error! Marcador no definido.
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA. ¡Error! Marcador no definido.
3. HIPÓTESIS ¡Error! Marcador no definido.
4. OBJETIVO GENERAL..... ¡Error! Marcador no definido.
5. OBJETIVOS ESPECÍFICOS. ¡Error! Marcador no definido.
6. DESARROLLO EXPERIMENTAL ¡Error! Marcador no definido.
 - 6.1. Reactivos. ¡Error! Marcador no definido.
 - 6.2. Equipos. ¡Error! Marcador no definido.
 - 6.3. Metodología. ¡Error! Marcador no definido.
 - 6.3.1. Preparación de las películas de nanocompuesto de CR. ¡Error! Marcador no definido.
 - 6.3.2. Caracterización ¡Error! Marcador no definido.
 - 6.3.3. Prueba de resistencia química según la norma ASTM-D473. ¡Error! Marcador no definido.
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... ¡Error! Marcador no definido.
 - 7.1. Preparación de la suspensión MMT-agua. ¡Error! Marcador no definido.
 - 7.2. Análisis de las materias primas. ¡Error! Marcador no definido.
 - 7.2.1. Espectroscopía de RMN ¹³C. ¡Error! Marcador no definido.

7.3.	Preparación y Caracterización de los NC.....	¡Error! Marcador no definido.
7.3.1.	Difracción de rayos X.	¡Error! Marcador no definido.
7.3.2.	Microscopía Electrónica de Transmisión.....	¡Error! Marcador no definido.
7.3.3.	Esquema del Mecanismo de obtención del NC	¡Error! Marcador no definido.
7.3.4.	Análisis Termogravimétrico (TGA).	¡Error! Marcador no definido.
7.3.5.	Determinación de la densidad de entrecruzamiento.	¡Error! Marcador no definido.
7.3.6.	Determinación del módulo de Young.	¡Error! Marcador no definido.
7.4.	Estudios de resistencia química.....	¡Error! Marcador no definido.
7.4.1.	Efectos de disolventes en el CR y los NC.....	¡Error! Marcador no definido.
7.4.2.	Degradación de NC por ácido sulfúrico.....	¡Error! Marcador no definido.
8.	CONCLUSIONES.....	¡Error! Marcador no definido.
	ANEXOS.....	¡Error! Marcador no definido.
A-1.	Correlación de permitividades relativas y el momento dipolar de los disolventes con el hinchamiento de las muestras.....	¡Error! Marcador no definido.
A-2.	Espectroscopía de infrarrojo.....	¡Error! Marcador no definido.
A-3.	Análisis de rayos X de la MMT.	¡Error! Marcador no definido.
A-4.	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	¡Error! Marcador no definido.
A-5.	Técnicas de caracterización de nanocompuestos.....	¡Error! Marcador no definido.
A.5.1	Difracción de rayos X.	¡Error! Marcador no definido.
A.5.2	Microscopía electrónica de Transmisión.....	¡Error! Marcador no definido.
A.5.3	Caracterización de propiedades térmicas.	¡Error! Marcador no definido.
A.5.4	Caracterización de propiedades mecánicas.	¡Error! Marcador no definido.
A.5.5	Determinación de la densidad de entrecruzamiento.	¡Error! Marcador no definido.
	REFERENCIAS.	¡Error! Marcador no definido.

Tabla de Abreviaturas

ABS	<i>Acrylonitrile Butadiene Styren Copolymer</i> . Copolímero de estireno-butadieno-acrilonitrilo.
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i> . Microscopía de fuerza Atómica.
BR	<i>Butadiene Rubber</i> . Caucho de butadieno.
CR	<i>Chloroprene Rubber</i> . Caucho de cloropreno.
CEC	<i>Cation Exchange Capacity</i> . Capacidad de Intercambio Catiónico.
CNBR	<i>Carboxy nitrile-butadiene rubber</i> . Caucho de butadieno-acrilonitrilo carboxilado
DMA	<i>Dynamic Mechanical Analysis</i> . Análisis Dinámico Mecánico.
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> . Calorimetría Diferencial de Barrido.
EDS	<i>Energy Disperse Spectroscopy</i> . Espectroscopia de dispersión de energía.
EVA	<i>Ethylene Vinyl Acetate Copolymer</i> . Copolímero de etileno-acetato de vinilo
NC	Material nanocompuesto.
NR	<i>Natural Rubber</i> . Caucho natural.
MMT	Montmorillonita.
PANI	Polianilina.
PE	Polietileno.
PET	<i>Polyethylene Terephthalate</i> . Poli(tereftalato de tileno).
PMMA	<i>Poly(metacrilic acid)</i> . Poli(ácido metacrílico).
pcr	Partes por cien de resina o caucho.
PP	Polipropileno.
PS	Poliestireno.
PSF	Polisulfona.
RMN	Resonancia Magnética Nuclear.
SBR	<i>Styrene-Butadiene Rubber</i> . Caucho de estireno-butadieno.
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i> . Análisis Termogravimérico.
TEM	<i>Transmission Electronic Microscopy</i> . Microscopía Electrónica de Trasmisión.
SEM	<i>Scanning Electronic Microscopy</i> . Microscopía Electrónica de Barrido.
XRD	<i>X-ray Diffraction</i> . Difracción de Rayos X.
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> . Es un organismo de normalización de los Estados Unidos de América que edita normas que siguen compañías y agencias en todo el mundo.
NOM, NMX	Norma Oficial Mexicana

Normas.

ASTM-D543: *Standard Practices for Evaluating the Resistance of Plastics to Chemical Reagents*.

ASTM-F1001: *Standard Guide for Selection of Chemicals to Evaluate Protective Clothing Materials*.

NOM-117-STPS-1995: Guantes de protección contra sustancias químicas (uso doméstico, general e industrial).

NMX-BB-035-1972: Método de prueba para la determinación del alargamiento en catéteres uretrales

NMX-BB-034-1972: Determinación de la resistencia a la tensión en Catéteres uretrales

1. INTRODUCCIÓN.

En muchas de las investigaciones sobre los polímeros se busca satisfacer la necesidad de mejorar sus propiedades (elongación, dureza, impermeabilidad, estabilidad térmica, retardancia al fuego, etc.) para usos específicos.

En las últimas dos décadas, muchos investigadores han desarrollado una nueva clase de compuestos de polímeros denominados "*materiales nanocompuestos de matriz polimérica*". Estos materiales se caracterizan por tener una carga de un material de tamaño nanométrico que mejora en mucho sus propiedades en comparación con las del mismo material de tamaño micrométrico. Entre los materiales nanométricos que se usan para obtener los nanocompuestos destacan las arcillas laminares, principalmente la montmorillonita, debido a su bajo costo, manejabilidad, facilidad de modificarse químicamente y su alta razón de aspecto que le proporciona valores elevados de intercambio iónico.

1.1. *Nanocompuestos.*

Los materiales nanocompuestos (NC), o de manera abreviada nanocompuestos, se definen como aquellos materiales cuyas cargas discretas tienen al menos una de sus dimensiones menores a 100 nm^{i, ii}. Esta definición hace referencia únicamente al tamaño de la partícula de la carga mineral que se adiciona al material virgen para reforzarlo, y no al tamaño propio de las partículas del material virgenⁱⁱⁱ. En los NC se reconocen 2 partes principales: la matriz y las partículas nanoscópicas. Como matriz se entiende el material que está en mayor cantidad y al cual se desea modificar sus propiedades. La principal característica de una matriz es su capacidad de mantener dispersas a las partículas. Dependiendo del tipo de matriz se pueden tener nanocompuestos de matriz polimérica, metálica^{iv, v, vi} o cerámica^{vii, viii}; en tanto que los materiales nanoestructurados normalmente son

adicionados en pequeñas proporciones (menores a 10 pcr*) y se pueden clasificar en tres tipos^{ix}:

- *Nanopartículas*: son de tipo esférico o esferoide y sus tres dimensiones son nanométricas. Ejemplos: sulfato de bario, negro de humo (Fig. 2.1).

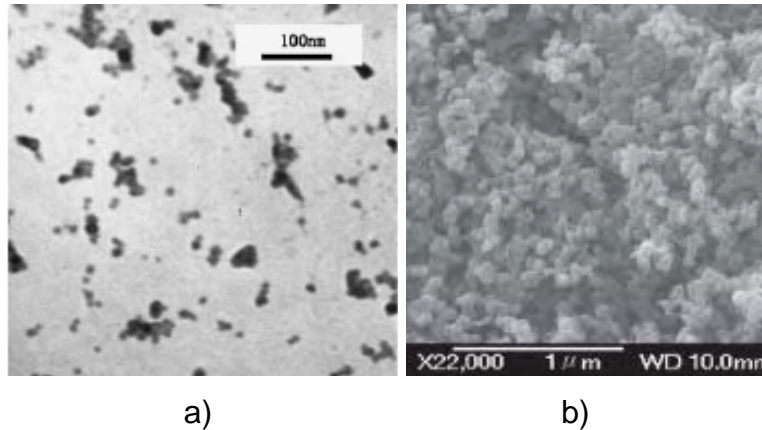


Fig 2.1. Nanopartículas de a) sulfato de bario^x y b) negro de humo^{xi}

- *Nanotubos o agujas*: son partículas que tienen dos de sus dimensiones en la escala nanométrica. Reciben este nombre por parecer filamentos. Ejemplos: nanotubos de carbono, sepiolitas (Fig. 2.2) y la attapulgita^{xii}.

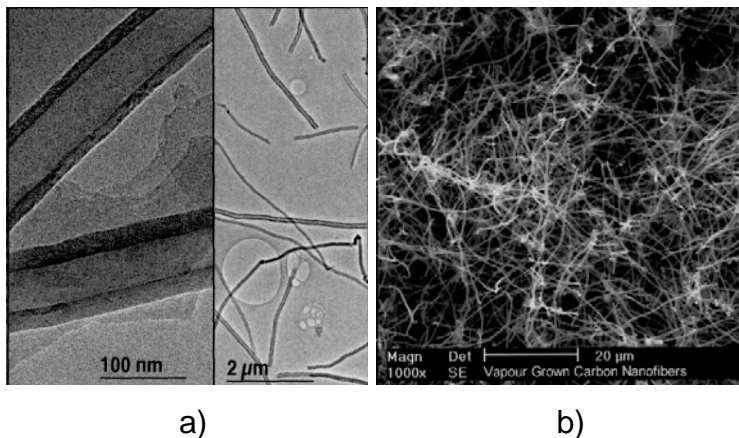


Fig. 2.2 Nanotubos de carbono a) de Pyrograf^{xiii}, b) de Bayer^{xiv} y c) sepiolita^{xv}.

* Los “pcr” o partes por cien de resina (del inglés phr, “parts per hundred resin” o “parts per hundred rubber”) son una unidad de medida de la concentración que considera 100 partes en peso del polímero y los componentes se consideran en proporción directa a las 100 partes del polímero.

- *Plaquetas*: tienen sólo una de sus dimensiones en la escala nanométrica. Se observan como placas de varios cientos de nanómetros de ancho y largo, pero muy delgadas. Ejemplos: arcillas esmectitas^{xvi} (bentonita, talco, montmorillonita) y algunas conchas nácar marinas^{xvii} (Fig. 2.3).

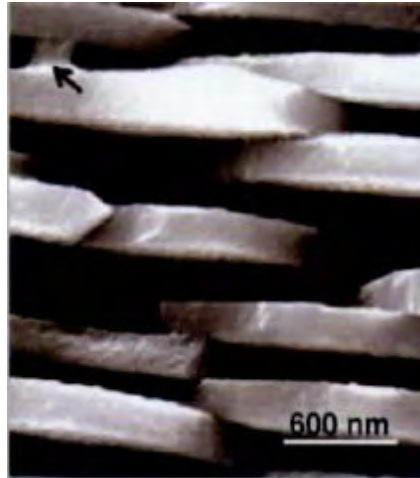


Fig. 2.3 Parte interna de la concha nácar¹⁷.

En principio, los nanocompuestos son un caso extremo de materiales compuestos en los cuales las interacciones interfaciales se maximizan y se logra una alta relación de área superficial de las cargas. Como resultado, las propiedades de los NC son superiores que las producidas con los rellenos minerales convencionales: módulo de Young, estabilidad dimensional, impermeabilidad a gases y buena apariencia de la superficie. Además, funcionan con cantidades mucho menores que los aditivos minerales tradicionales; típicamente de 2% a 6% en peso (contra 40% de los aditivos tradicionales).

1.2. Nanocompuestos de matriz polimérica.

Los NC de matriz polimérica son aquellos cuyo principal componente es un polímero. En éstos se pueden obtener propiedades de barrera sensiblemente más altas, que se traducen en tasas de transmisión de oxígeno más bajas. Por ejemplo, en los nanocompuestos de copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA)

con MMT modificada con cationes orgánicos, se reduce hasta en un 50% la permeabilidad al oxígeno cuando la concentración de la arcilla es de 5% peso^{xviii}. La reducción se atribuye al incremento de la distancia efectiva de difusión, ya que los gases deben recorrer un largo camino alrededor de las plaquetas dispersas en la matriz. Como resultado de la escala nanométrica, se mantiene una alta transparencia en láminas y películas fabricadas con NC.

Se ha realizado una gran cantidad de investigaciones sobre la preparación de nanocompuestos de matriz polimérica, especialmente en termoplásticos: Poli(Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno) ABS^{xix}, polietileno PE^{xx}, polipropileno PP^{xxi}, poliestireno PS^{xxii}, tereftalato de polietileno PET^{xxiii}, ^{xxiv}, etc. En elastómeros se han desarrollado nanocompuestos de caucho natural NR^{xxv}, caucho de cloropreno (policloropreno) CR^{xxvi}, poliisopreno IR^{xxvii}, polibutadieno BR^{xxviii}, caucho de estireno-butadieno SBR^{xxix}, caucho de nitrilo^{xxx}, etc.

Muchas investigaciones de NC de matriz polimérica se han realizado con plaquetas como materiales nanoestructurados. De estos estudios, la mayoría se han realizado con arcillas de la familia de los filosilicatos^{xxxi}, debido principalmente a su alta relación longitud/anchura, adicionalmente a lo práctico de su procesamiento y a su bajo costo con respecto a otros materiales nanoestructurados.

A los NC que se obtienen con este tipo de estructuras se les denomina NC laminares de matriz polimérica (del inglés “polymer layered nanocomposites”)^{xxxii}.

1.3. Arcillas Nanoestructuradas.

Las arcillas nanoestructuradas, como la MMT, que se usan en la preparación de los NC tienen una unidad estructural básica de tetraedros de silicio y oxígeno (SiO)₄⁴⁻. Dichos tetraedros se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando capas, de extensión infinita y fórmula (Si₂O₅)²⁻ (capa tetraédrica), que constituyen la unidad fundamental de los filosilicatos.

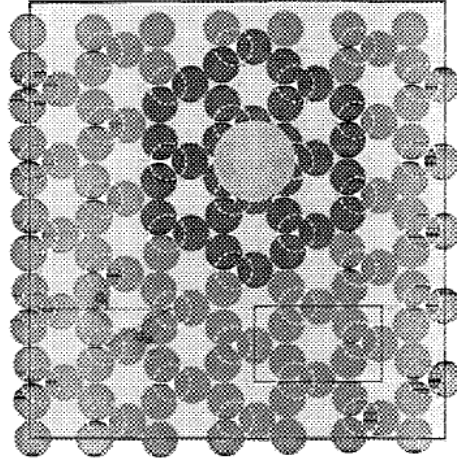


Fig. 2.4. Arreglo hexagonal de los átomos de oxígeno en bentonita de calcio.

El silicio tetraédrico puede estar sustituido, en parte, por Al^{3+} o Fe^{3+} . Oceli^{xxxiii} determinó la estructura de la MMT de Wyoming por medio de microscopía de fuerza atómica. Esta MMT tiene morfología hexagonal en la superficie de las capas de silicato (Fig. 2.4), los átomos de oxígeno forman anillos hexagonales alrededor del silicio, con una abertura de 2.6 Å y la celda unitaria es de 5.1X11.4 Å. Los oxígenos del cuarto vértice del tetraedro se dirigen perpendicularmente a la capa y forman parte de una capa octaédrica adyacente, formada por octaedros de grupos OH^- que se unen compartiendo las aristas. El espesor de la capa es aproximadamente de 1 nm, y las dimensiones laterales de las capas pueden variar de 30 nm a varias micras de largo. El apilamiento de las placas produce entre las capas un espacio que se denomina espacio interlaminar. En el espacio interlaminar se hayen cationes para hacer la estructura eléctricamente neutra (Fig. 2.5).

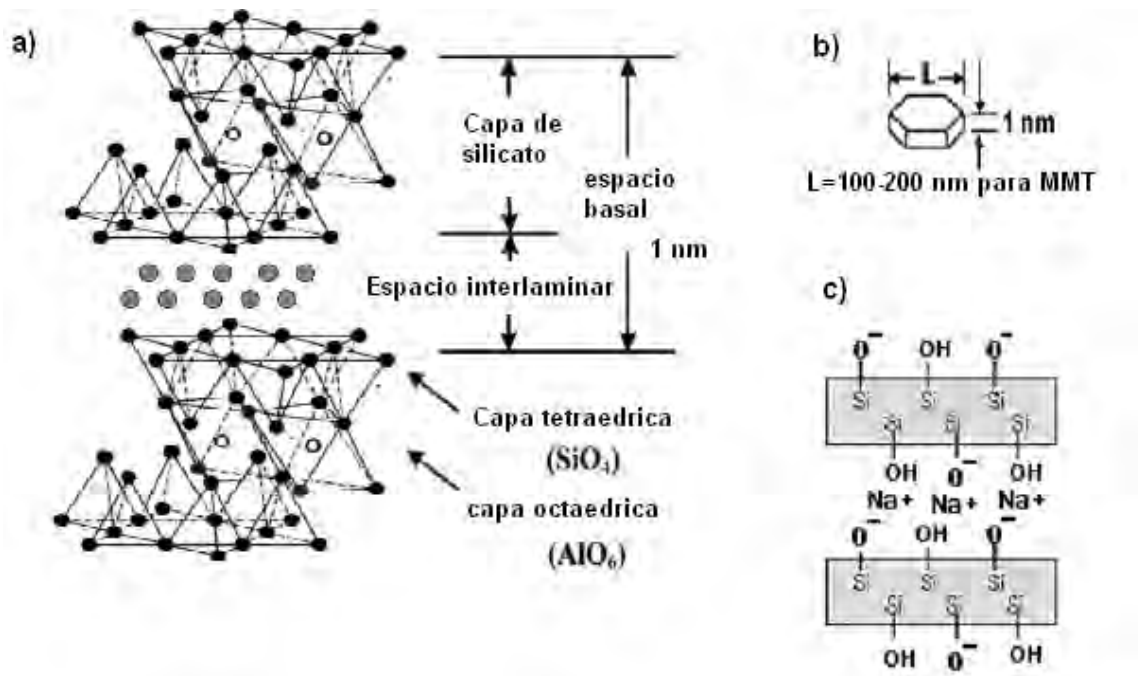


Fig. 2.5. Estructura de la MMT^{xxxiv}: a) estructura laminar, b) alta resolución del aspecto de las plaquetas, c) representación lateral de las plaquetas.

La unidad formada por una lámina más el espacio interlaminar se denomina unidad estructural. Los cationes interlaminares más frecuentes son alcalinos (Na y K) o alcalinotérreos (Mg y Ca). Las fuerzas que unen las diferentes unidades estructurales son más débiles que las existentes entre los iones de una misma lámina; por ese motivo, todos los filosilicatos tienen una clara dirección de exfoliación, paralela a las láminas; además, son capaces de incluir cationes hidratados, agua y distintos líquidos polares en su espacio interlaminar, dando lugar a una mayor separación de las capas (aumento de su espaciado interlaminar) y, por tanto, hinchamiento.

Este tipo de silicatos se caracterizan por una carga superficial moderada conocida como capacidad de intercambio iónico (CEC por sus siglas en inglés "cation exchange capacity") y generalmente se expresa como meq/100 g. Esta carga puede variar entre las capas, por lo que se considera como un promedio del compuesto³².

Las arcillas nanoestructuradas que se usan en la preparación de NC laminares de matriz polimérica, además de la MMT, están la bentonita, la hectorita y la saponita^{xxxv}.

La montmorillonita es hidrofílica, lo que dificulta su exfoliación completa y dispersión en polímeros convencionales que suelen tener un carácter hidrófobo. Por esta razón, normalmente se modifica la montmorillonita a través de la sustitución de sus cationes metálicos por iones de organo-amonio; lo que da como resultado un complejo órgano-arcilloso que sí es compatible con los materiales plásticos, de manera que las plaquetas individuales pueden dispersarse más fácilmente en la matriz polimérica³².

1.4. Preparación de NC de matriz polimérica con arcillas.

Entre los métodos para la preparación de NC matriz polimérica con arcillas se encuentran^{xxxvi}:

- *Método de polimerización "In situ"*: en este procedimiento el monómero debe ser líquido o soluble en un disolvente. Se adiciona la arcilla a la disolución o al monómero y las láminas se separan por hinchamiento. Después se procede a polimerizar, con lo cual se obtiene el nanocompuesto.
- *Método de intercalación en solución*: se basa en un sistema de disolvente en el cual el polímero es soluble, y los silicatos se deben hinchar en el disolvente. Cuando se mezclan las soluciones del polímero y las arcillas, las cadenas del polímero se intercalan y desplazan el disolvente que está dentro del espacio interlaminar. Al removerlo, se mantiene la estructura laminar y resulta el nanocompuesto intercalado.

- *Método de intercalación en fundido:* es uno de los más comunes para polímeros termoplásticos, ya que son fáciles de trabajar en fundido. Se agrega el material nanoestructurado al polímero y se funde^{16, 31, xxxvii}.
- *Método de coagulación:* El método se usa para látex, ya que se basa en la estabilidad de éste en pH básico y su coagulación en pH ácido. En éste método la arcilla se dispersa en agua con una fuerte agitación a una concentración baja para que las plaquetas se hinchen y posteriormente se exfolien. Después, se añade el látex y se continúa con agitación. Finalmente, se coagula con una solución ácida o salina, obteniéndose el nanocompuesto^{xxxviii}. Una variación de este método consiste en no usar la solución ácida y dejar secar a temperatura ambiente la mezcla para obtener el nanocompuesto^{xxxix}.

1.5. Propiedades de los nanocompuestos.

1.5.1. Propiedades Mecánicas.

Las propiedades mecánicas que se han estudiado en nanocompuestos laminados con arcillas son el módulo de Young, el módulo de almacenamiento, el módulo de pérdida, el módulo a la flexión y la dureza.

El incremento del módulo de Young depende del tipo de dispersión obtenida (exfoliación o intercalación) y de la naturaleza propia del polímero. Por ejemplo, el Nylon-6 muestra un aumento (*del 32 al 43 % con 3 y 6% peso de MMT*) del módulo de Young debido a la formación de puentes de hidrógeno entre el polímero y las plaquetas de la arcilla^{xi}. En polímeros termofijos se ha sugerido que la formación de estructuras “supramoleculares ensambladas” de las placas de arcilla dispersas en la matriz son las causantes del aumento del módulo de Young^{xii}. Se ha estudiado el efecto de arcillas en el módulo de Young y se han encontrado relaciones no lineales en su incremento en polímeros como copolímero de etileno-

acetato de vinilo (EVA). En elastómeros se han reportado aumentos del 33% al 166% en el módulo de Young en NBR y SBR³⁹, y polibutadieno BR^{xlii}.

Se han reportado incrementos de dureza de elastómeros con la adición de MMT en nanocompuestos de caucho natural (15%), SBR (24%) y CNBR (caucho de butadieno-acrilonitrilo carboxilado, 36%)^{xliii} con 20 pcr de MMT modificada orgánicamente.

1.5.2. Estabilidad térmica.

Se ha reportado que la adición de arcillas nanométricas mejora la estabilidad térmica ya que funciona como una barrera aislante del calor y del transporte de material volátil de la matriz durante la descomposición¹⁶. Se han obtenido aumentos en la temperatura de degradación de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) de 40 a 50°C con la adición de MMT. Para polianilina (PANI) se ha reportado la descomposición completa a 571.9°C, en tanto que su nanocompuesto con MMT conservó 64% de sólidos a 950°C^{xliv}. Para polisulfona (PSF) se han reportado incrementos de la temperatura de descomposición térmica de 494°C a 498°C y 513°C con 1 y 5% peso de MMT debido a la reducción de la velocidad de difusión del oxígeno en la matriz polimérica^{xlv}. Sin embargo en otros casos la estabilidad térmica se reduce debido a la descomposición de las sales orgánicas que se usaron para modificar la arcilla. Zanetti *et al.*^{xlvi} demostraron que la descomposición acelerada de nanocompuestos de EVA con MMT modificada con octadecilamina, se debía a la catálisis de los sitios ácidos producidos por la descomposición del modificador orgánico.

1.5.3. Propiedades de barrera.

Generalmente los materiales NC se caracterizan por presentar una reducción dramática de la permeabilidad de gases y líquidos con respecto a la matriz virgen; por lo que se infiere que la absorción de disolventes se reducirá. Neilson A.^{xlvii} propuso que las partículas de la arcilla incrementan las propiedades de barrera (reducen la permeabilidad a gases) de los polímeros de acuerdo a un modelo de

“camino tortuoso” (Fig. 2.6), en el cual las láminas obstruyen el paso de los gases o sustancias a través de la matriz polimérica. El incremento de barrera es predicho como función de la fracción volumen de las láminas (Φ), y de la superficie de contacto dada por la razón de proporcionalidad de las láminas (α) de acuerdo con la siguiente ecuación de permeabilidad:

$$P_n = \frac{(1-\phi)P_m}{1+\alpha\phi/2}$$

Donde P_n representa la permeabilidad del nanocompuesto resultante, y P_m representa la permeabilidad de la matriz.

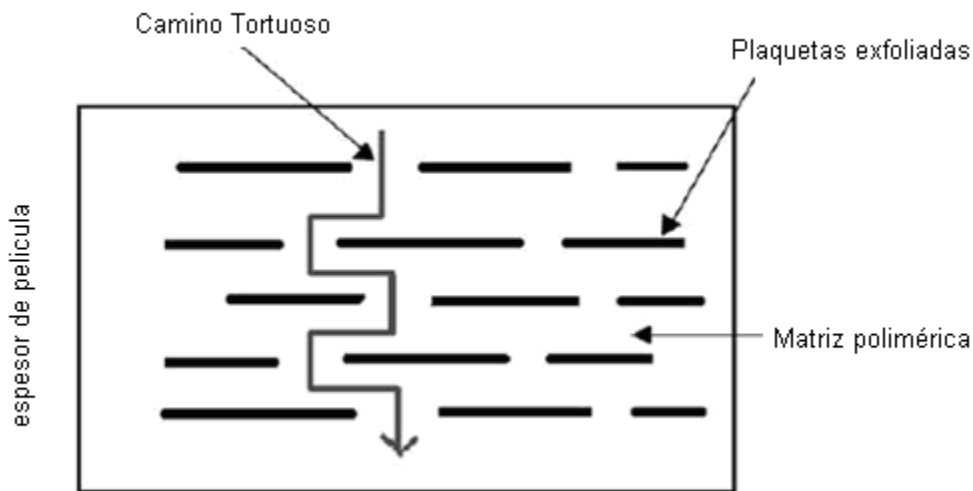


Figura 2.6. Modelo de “camino tortuoso” para el incremento en las propiedades de barrera⁴⁷.

Se han reportado reducciones de hasta el 50% en tasas de transmisión de oxígeno con tan sólo 4%vol de MMT modificada con imidazol^{xlviii}; para EVA y PE se han obtenido reducciones de hasta 30% con montmorillonatos de alquilamonio obtenidos con sales cuaternarias de amonio^{xlix}. En cuanto a la resistencia a la solvatación para NC de caucho natural con MMT se han reportado reducciones del hinchamiento de películas con sólo tres disolventes: benceno, tolueno y xileno^{l, li}.

1.6. El policloropreno

La matriz polimérica seleccionada en este trabajo es el policloropreno en su forma de látex (dispersión de Neopreno DuPont 671A) debido a su disponibilidad en el mercado nacional y la gama de aplicaciones del que tiene (recubrimiento de cables eléctricos, adhesivos, recubrimientos de láminas, en la industria del automóvil, sistemas de insonorización y control de vibración, esponjas, guantes, equipo hecho por inmersión, etc.)^{lii, liii, liv, lv}. El látex de neopreno es una dispersión coloidal de CR en agua, que se estabiliza por medio de un álcali fuerte. La composición y propiedades físicas de la dispersión 671A se muestra en la Tabla 3.1^{lvi, lvii, lviii}.

El policloropreno (CR por sus siglas en inglés “chloroprene rubber”^{lix}) es un polímero de la familia de los elastómeros o cauchos sintéticos; está considerado como un elastómero, ya que posee propiedades semejantes al caucho natural: alta elongación, pudiendo regresar a su estado original sin sufrir daño, y su temperatura de transición vítrea inferior a la temperatura ambiente^{lx}. Respecto al efecto de la temperatura, se comporta como un termofijo ya que se descompone en vez de fundirse^{lxi}. Esto se debe a que posee un cierto grado de entrecruzamiento, de aproximadamente un entrecruzamiento por cada 100 o 200 átomos de la cadena de carbono^{lxii}.

Agentes emulsificantes: Sales de potasio de resinas de ácidos, ácidos grasos, y sales polimerizadas del ácido alquilo naftaleno sulfónico.	
Sólidos	59%
pH a 25°C	>12
Densidad específica a 25 °C del Polímero	1.23
Tamaño de partícula promedio	0.21 micras
Tensión superficial	41.0 mN/m
Composición	
Poli(2-clorobuta-1,3-dieno)	60%
Agua	40% (aprox.)
butadieno, diisobutileno, tolueno, 2-clorobutadieno y 1-clorobutadieno.	0.1% – 0.3%
Monómero de Cloropreno	0.099% - 0.02%
Hidróxido de potasio	0.6%

El CR fue desarrollado por DuPont. Originalmente el monómero fue sintetizado por Julius Nieuwland a partir de acetileno y se observó que presentaba más resistencia química a aceites y disolventes orgánicos que el caucho natural. Esto le dio un nicho de mercado y empezó a producirse en 1931 con el nombre de “Duprene”. Otros nombres comerciales son: Neopreno (DuPont), Baypren® (Bayer), Butachlor® (Ditsugil) y Denka Chloroprene (Denka).

El nombre IUPAC del CR es Poli(2-clorobuta-2-eno). El CR se obtiene de la polimerización del 2-cloro-1,3-butadieno (cloropreno). El cloropreno se puede sintetizar a partir de acetileno o butadieno. Es posible polimerizar cloropreno por catálisis aniónica, catiónica y de Ziegler-Natta. Sin embargo, debido a las propiedades de los productos y consideraciones económicas, la polimerización en emulsión por radicales libres es la técnica usada actualmente. El proceso básicamente consiste en 3 pasos: polimerización, remoción del cloropreno que no ha reaccionado, aislamiento y empaquetado. El proceso de polimerización puede ser en lotes o continuo.

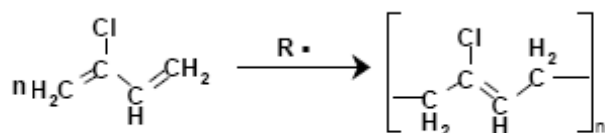


Fig. 3.1: Polimerización del cloropreno.

La estructura del CR (Fig. 3.3) está constituida por la polimerización del 98% de las unidades de cloropreno en la posición 1,4 y 2% en la posición 1,2^{lxiii}. Del 98% de las unidades 1,4; 94% son unidades 1,4-trans y el 6% restantes son unidades 1,4-cis^{lxiv}. Teóricamente la unión 3,4 se puede producir, sin embargo no ha sido reportada.

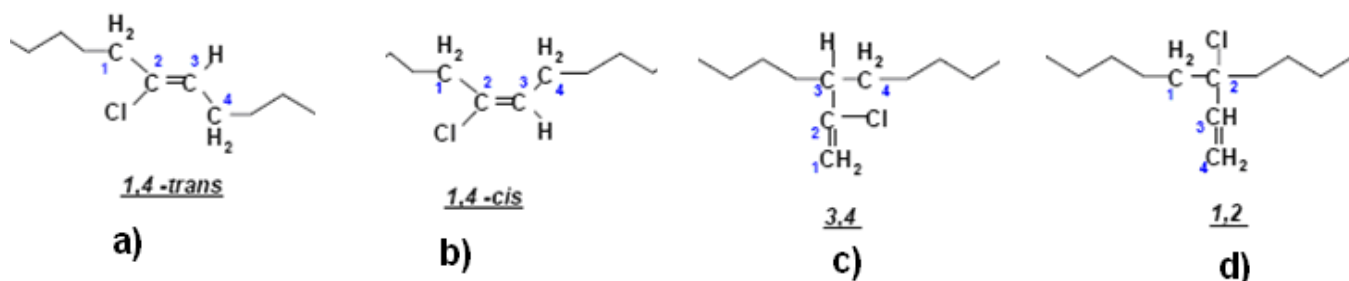


Fig. 3.3. Estructuras del CR: a) unión 1,4-trans, b) unión 1,4-cis, c) unión 3,4 y d) unión 1,2.

1.7. Resistencia química.

La degradación de los polímeros reduce su tiempo de vida útil y restringe sus aplicaciones. Por lo cual, para muchas aplicaciones, se requiere mejorar su resistencia a agentes donde el polímero esté expuesto a condiciones adversas. Se han usado antioxidantes y antidegradantes como aditivos para elastómeros como las triazinas^{lxv} y los peróxidos^{lxvi}. Algunas de las aplicaciones donde los elastómeros están expuestos a líquidos en ambientes hostiles incluyen aplicaciones aeroespaciales, automóviles, ingeniería civil, cables, tuberías de combustibles, sellos y equipo de protección en la industria química. La degradación de un polímero puede clasificarse de acuerdo al agente que la produce: por calor, radiactividad, medio ambiente, agentes químicos, fatiga, etc.

Cuando se desean desarrollar materiales resistentes a la degradación (que ésta sea menor), se estudia la resistencia al cambio frente al agente correspondiente. Ante agentes químicos se define como *resistencia química*. En el proyecto de norma oficial mexicana NOM-117-STPS-1995 se define la degradación de una película de un polímero (para ser usado como protección de manos) como el “cambio progresivo en una o más propiedades físicas de un material debido al contacto con un químico”^{lxvii}. Por lo tanto la resistencia a agentes químicos se define como la capacidad de **conservar las propiedades** del material ante la exposición de una sustancia química durante un tiempo determinado. En dicha norma se define como resistente con la conservación del 70% de las propiedades

del material. Las propiedades que evalúa la norma son el alargamiento a la ruptura (NMX-BB-035-1972) y la resistencia a la tensión (NMX-BB-034-1972). La norma ASTM que evalúa propiedades semejantes es la norma ASTM-D543 “Resistance of plastics to chemical reagents”. Las propiedades que evalúa son los cambios en peso, longitud, anchura, espesor, masa extraíble y las propiedades mecánicas dureza y resistencia a la tensión.

Los líquidos orgánicos tienden a debilitar a los elastómeros, a través de interacciones físico-químicas que causan hinchamiento; mientras que los líquidos corrosivos como ácidos, álcalis, etc. tienden a atacar químicamente al elastómero^{lxviii} y, dependiendo de la temperatura y la concentración, puede reducirse todavía más la vida útil del elastómero.

El hinchamiento provocado dependerá de la afinidad del disolvente con el elastómero; así un disolvente con un parámetro de solubilidad muy cercano al del polímero producirá un mayor hinchamiento; por lo cual el polímero perderá sus propiedades en mayor medida que con disolventes que tengan valores del parámetro de solubilidad muy diferente. Durante el hinchamiento es difícil medir propiedades mecánicas del polímero, ya que dependen mucho del tipo de disolvente que se use; así, un solvente muy volátil, como el éter etílico, se volatilizaría muy rápido, lo que produce que las mediciones del módulo de Young y la dureza cambiasen y hubiese poca reproducibilidad.

El efecto de ácidos, álcalis y otros reactivos orgánicos depende únicamente de la estructura química del elastómero. Para el caso del CR, su estructura lo hace más resistente a disolventes y aceites, comparado con el caucho natural, debido a la presencia del átomo de cloro en su cadena; sin embargo, las insaturaciones lo hacen más reactivo a agentes oxidantes.

Muchas de las reacciones que pueden suceder en el CR no han sido estudiadas, sólo se han realizado para polímeros de estructura química semejante, como el

polibutadieno y el poliisopreno^{lxxix, lxxx}. Aunque algunas de las reacciones de estos dos polímeros podrían ser semejantes, la presencia del cloro en la estructura puede producir cambios muy importantes en las reacciones que se llevan a cabo. Las principales reacciones que se realizan en caucho natural son las siguientes:

- *Hidratación Catalítica:* Si se usa un ácido diluido en agua se produce la adición catalítica del agua (Fig. 4.1) con la formación del alcohol correspondiente de acuerdo a la regla de Markovnikov^{lxxxi}.
- *Hidrohalogenación:* Cuando se añade un halogenuro de hidrógeno gaseoso, se produce la adición del hidrógeno y del halógeno en el doble enlace de acuerdo a la regla de Markovnikov^{lxxii}, acompañada de ciclación de las cadenas en cierta proporción⁷².
- *Ataque con ácido sulfúrico concentrado:* se produce la adición del ácido en doble ligadura formando sulfatos ácidos, y también se produce la alquilación entre las dobles ligaduras y los carbonos alifáticos de las cadenas del polímero. La alquilación es un paso previo a la ciclación de las cadenas⁷³.
- *Ciclación de cadenas y carbonización:* En polibutadieno y poliisopreno, se ha reportado la ciclación de las cadenas debido al ácido sulfúrico^{72, 73}, obteniéndose cadenas de ciclohexanos, y productos carbonizados.

Las reacciones de bases con el CR no han sido reportadas, y sólo se conocen reacciones posibles entre el cloro de cadenas de hidrocarburos con bases. En el caso del PVC se ha realizado la sustitución del cloro con diaminas para entrecruzarlo^{lxxiii}. Este proceso también puede suceder en el caso de bases fuertes.

1.8. Nanocompuestos de Policloropreno y Resistencia Química.

Se han realizado estudios de nanocompuestos de policloropreno con MMT. Chen Bin Xiao *et al.*^{lxxiv} prepararon nanocompuestos de CR mediante la técnica de

intercalación en solución con incrementos de dureza, módulo de Young y esfuerzo a la tensión mayores que los obtenidos con la misma cantidad de sílica. Yeh M. H. y colaboradores^{lxxv} prepararon nanocompuestos de CR con MMT modificada orgánicamente y obtuvieron altos incrementos de la resistencia a la ruptura, en otro estudio^{lxxvi} obtuvieron incrementos del módulo a la tensión, al 60% de elongación, de hasta 219% con arcilla modificada con octadecilamina y cloruro de dioctadecil-dimetil-amonio. Yiqing Wang *et al.*^{lxxvii} prepararon nanocompuestos de látex de CR por el método de coagulación con H₂SO₄ y obtuvieron incrementos mayores de dureza, módulo de Young y resistencia a la ruptura con MMT, modificada con C₄H₉N⁺(CH₂CH₂OH)₃Br⁻, comparados con negro de humo como carga.

En nuestro país se han realizado varias patentes de materiales nanocompuestos con poliolefinas^{lxxviii}, ^{lxxix}, ^{lxxx}, ^{lxxxi}, modificación orgánica de arcillas para preparar nanocompuestos^{lxxxii} y nanocompuestos preparados con arcillas modificadas orgánicamente^{lxxxiii}, ^{lxxxiv}, ^{lxxxv}. A nivel internacional, se ha encontrado solo una patente de nanocompuestos de CR con arcilla modificada orgánicamente^{lxxxvi}.

Los estudios que se han hecho sobre degradación de nanocompuestos sólo abarcan degradación térmica, radiación UV, biodegradación y radiación de alta energía^{lxxxvii}. Para el CR sólo se han realizado estudios de degradación térmica^{lxxxviii}, degradación por ozono^{lxxxix}, degradación térmica de CR parcialmente ozonizado^{xc}, degradación de mezclas de CR/NR por efecto de la luz^{xc}, o envejecimiento^{xcii}. No se ha informado del efecto de disolventes orgánicos de los nanocompuestos de CR.

Los estudios que se han realizado en elastómeros con disolventes en nanocompuestos se han hecho con la única finalidad de determinar la densidad de entrecruzamiento en disolventes como benceno^{xciii}, tolueno²⁵. Baah y colaboradores estudiaron el cambio de masa de CR sólo en acetaldehído, anhídrido maleico y ácido maleico^{xciv}. *Por lo tanto, hay ausencia de estudios que*

muestran el efecto de sustancias químicas sobre el CR y el efecto que tiene la formación de nanocompuesto para mejorar la resistencia química del CR. Esta ausencia de investigación constituye la motivación de este trabajo.

En este trabajo de investigación se busca evaluar el efecto de los disolventes en los nanocompuestos de CR con diferentes concentraciones de MMT, mediante la norma ASTM-D543. Para la selección de los disolventes se tomaron como base los recomendados en la norma ASTM-F1001.

-
- i L S Schadler; L C Brinson; W G Sawyer. Polymer Nanocomposites: A Small Part of the Story. JOM. 2007; 59 (3): 53-60
- ii R Sengupta; S Chakraborty; S Bandyopadhyay; S Dasgupta; R Mukhopadhyay. A Short Review on Rubber/Clay Nanocomposites With Emphasis on Mechanical Properties. Polymer Engineering and Science. 2007: 47 (11) 1956-1974
- iii Thomas E. Twardowski. Introduction to Nanocomposite Materials. Properties, processing and characterization. Ed Destech Pub. Pennsylvania, 2007. 567 pp.
- iv K. Sedlackova, T. Ujvari, R. Grasina, P. Lobotka, I. Bertoti, G. Radnoczi. C-Ti nanocomposite thin films: Structure, mechanical and electrical properties. Vacuum. 2008; 82 () 214–216
- v Takeshi Sasaki, Yoshiki Shimizu, Naoto Koshizaki. Preparation of metal oxide-based nanomaterials using nanosecond pulsed laser ablation in liquids. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2006; 182 (3) 335–341
- vi Thierry Gloriant. Microhardness and abrasive wear resistance of metallic glasses and nanostructured composite materials. Journal of Non-Crystalline Solids. 2003; 316 (1): 96–103
- vii Martin Sternitzke. Structural ceramic nanocomposites. Journal of the European Ceramic Society. 1997; 17 (9): 1061-1082
- viii Ilmars Zalite, Natalja Zilinska, Gottfried Kladler. SiAlON ceramics from nanopowders. Journal of the European Ceramic Society. 2008;28 (5): 901-905
- ix R G J C Heijkants; L F Batenburg. Next Generation Polymer Nanocomposites. Medical Device Technology. 2006; 17 (7): 10-12
- x Ming-Hai Qu, Yu-Zhong Wang, Chuan Wang, Xin-Guo Ge, De-Yi Wang, Qian Zhou. A novel method for preparing poly(ethylene terephthalate)/BaSO₄ nanocomposites. European Polymer Journal 41 (2005) 2569–2574
- xi K.H. Wu, T.H. Ting, G.P. Wang, W.D. Ho, C.C. Shih. Effect of carbon black content on electrical and microwave absorbing properties of polyaniline/carbon black nanocomposites. Polymer Degradation and Stability. 2008; 93 (2); 483-488
- xii Attapuligita. Material Safety Data Sheet. Haleco. 2002.
- xiii Lilli Manolis Sherman. Carbon Nanotubes: Lots of Potential-If the Price is Right. Plastics Technology. 2007; 53 (7): 68-73
- xiv Peter Mapleston. Carbon Nanotubes: Today's Future Technology? Plastics Engineering. 2007; 63 (5) 20-24
- xv Sepiolote Fact sheet. The European Specialty Minerals Association.
- xvi Suprakas Sinha Ray, Masami Okamoto. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. Prog. Polym. Sci. 28 (2003) 1539–1641..

-
- xvii Xiaodong Li. Nanoscale Structural and Mechanical Characterization of Natural Nanocomposites: seashells. *JOM*. 2007; 57 (3): 71-74
- xviii Yang Zhong; Dustin Janes, et al. Mechanical and Oxygen Barrier Properties of Organoclay-Polyethylene Nanocomposite films. *Polymer Engineering and Science*. 2007; 47 (7): 1101-1107
- xix M. Modesti, S. Besco, A. Lorenzetti, V. Causin, C. Marega, J.W. Gilman, D.M. Fox, P.C. Trulove, H.C. De Long, M. Zammarano. ABS/clay nanocomposites obtained by a solution technique: Influence of clay organic modifiers. *Polymer Degradation and Stability*. 2007; 92 (12): 2206-2213
- xx Jinguo Zhang, Charles A. Wilkie. Preparation and flammability properties of polyethylene-clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*. 2003; 80 (1): 163-169
- xxi Tong Hui Zhou, Wen Hong Ruan, Jing Lei Yang, Min Zhi Rong, Ming Qiu Zhang, Zhong Zhang. A novel route for improving creep resistance of polymers using nanoparticles. *Composites Science and Technology*. 2007; 67 (11): 2297-2302
- xxii Ming Lu, Weihua Zhou, Kancheng Mai. Effect of nano-CaCO₃ on polymorphic behavior in syndiotactic polystyrene for non-isothermal crystallization. *Polymer*. 2006;47 (5): 1661-1666
- xxiii Antonio Sánchez-Solís, Andrés García-Rejón†, M. R. Estrada, Antonio Martínez-Richa‡, G. Sánchez and Octavio Manero*. Properties of Poly(EthyleneTerephthalate)-Poly(Ethylene Naphthalene-2,6 - dicarboxilate) blends with montmorillonite clay. *Polymer International*, vol 54,1669-1672, 2005,
- xxiv A. Sánchez-Solís, I Romero Ibarra, M.R. Estrada, F. Calderas, O. Manero. Mechanical and rheological studies on polyethylene terephthalate-montmorillonite nanocomposites. *Polymer Engineering and Science*. 2004; 44 (6): 1094-1102
- xxv Yiqing Wang, Huifeng Zhang, Youping Wu, Jun Yang, Liqun Zhang. Preparation and properties of natural rubber/rectorite nanocomposites. *European Polymer Journal*. 2005; 41 (11): 2776-2783
- xxvi Meng-Heng Yeh, Weng-Sing Hwang, Lin-Ri Cheng. Microstructure and mechanical properties of neoprene-montmorillonite nanocomposites. *Applied Surface Science*. 2007; 253 (10): 4777-4781
- xxvii M. Knite, V. Tupureina, A. Fuith, J. Zavickis, V. Teteris. Polyisoprene—multi-wall carbon nanotube composites for sensing strain. *Materials Science and Engineering: C*. 2007;27 (5): 1125-1128
- xxviii Scott Matteucci, Victor A. Kusuma, Steve Swinnea, Benny D. Freeman. Gas permeability, solubility and diffusivity in 1,2-polybutadiene containing brookite nanoparticles. *Polymer*. 2008; 49 (3, 4): 757-773
- xxix Zhenjun Zhang, Lina Zhang, Yang Li, Hongde Xu. New fabricate of styrene-butadiene rubber/montmorillonite nanocomposites by anionic polymerization. *Polymer*. 2005; 46 (1, 6): 129-136
- xxx Jae Woo Chung, Seok Jong Han, Seung-Yeop Kwak. Dynamic viscoelastic behavior and molecular mobility of acrylonitrile-butadiene copolymer nanocomposites with various organoclay loadings. *Composites Science and Technology*. 2008; 68 (6): 1555-1561
- xxxi W R Caseri. Nanocomposites of polymers and inorganic particles: preparation, structure and properties. *Materials Science and Technology*. 2006; 22 (7): 807-817
- xxxii T.J. Pinnavaria, G.W. Beall. *Polymer Clay nanocomposites*. Ed John Wiley and Sons. New York 2001. 520pp.
- xxxiii Ocelli, M.L., Drake, B., S.A. Gould. Characterization of pillared montmorillonites with the atomic force microscope (AFM). *Journal of Catalysis*. 2003; 142 (3): 337-348
- xxxiv Neung Hyun Kim, Sanjay V. Malhotra. Modification of cationic nanoclays with ionic liquids. *Microporous and Mesoporous Materials* 96 (2006) 29-35
- xxxv W R Caseri. Nanocomposites of polymers and inorganic particles: preparation, structure and properties. *Materials Science and Technology*. 2006; 22 (7): 807-817
- xxxvi Varghese, Siby. Rubber nanocomposites via solution and melt intercalation. *Rubber World*. 2004; 230 (1): 32-38
- xxxvii Yurong Lianga, Yiqing Wang, Youping Wu, Yonglai Lub, Huifeng Zhanga, Liqun Zhanga, Preparation and properties of isobutylene-isoprene rubber (IIR)/clay previous nanocomposites. *Polymer Testing*. 2005; 24 (1): 12-17
- xxxviii You-Ping Wu, Yi-Qing Wang, Hui-Feng Zhang, Yi-Zhong Wang, Ding-Sheng Yu, Li-Qun Zhang, Jun Yang. Rubber-pristine clay nanocomposites prepared by co-coagulating rubber latex and clay aqueous suspension. *Composites Science and Technology*. 2005; 65 (7-8): 1195-1202

-
- xxxix Siby Varghese, J. Karger-Kocsis. Natural rubber-based nanocomposites by latex compounding with layered silicates. *Polymer*. 2003; 44 (17): 4921–4927
- xl G.M. Russo, V. Nicolais, L. Di Maio, S. Montesano, L. Incarnato. Rheological and mechanical properties of nylon 6 nanocomposites submitted to reprocessing with single and twin screw extruders. *Polymer Degradation and Stability*. 2007;92 (5) 1925-1933.
- xli Zilg C, Mulhaupt R, Finter J. Morphology and toughness/stiffness balance of nanocomposites based upon anhydridecured epoxy resins and layered silicates. *Macromol Chem Phys* 1999;200:661–70.
- xlii Shaohui Wang, Yong Zhang, Wentan Ren, Yinxi Zhang and Hongfu Lin. Morphology, mechanical and optical properties of transparent BR/clay nanocomposites. *Polymer Testing*. 2005; 24 (6): 766-774.
- xliii You-Ping Wu, Yi-Qing Wang et al . Rubber–pristine clay nanocomposites prepared by co-coagulating rubber latex and clay aqueous suspension. *Composites Science and Technology*. 2005; 65 (1): 1195–1202.
- xliv Mukul Biswas, Suprakas Sinha Ray. Water-Dispersible Nanocomposites of Polyaniline and Montmorillonite. *Journal of Applied Polymer Science*. 2000; 77 (13): 2948–2956
- xlv Sur GS, Sun HL, Lyu SG, Mark JE. Synthesis, structure, mechanical properties, and thermal stability of some polysulfone/organoclay nanocomposites. *Polymer*. 2001;42 (): 9783–9789.
- xlvi Zanetti M, Bracco P, Costa L. Thermal degradation behaviour of PE/clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*. 2004; 85 (1): 657-665
- xlvii Neilson, L. E. (1997). *Journal Macromol. Sci.*, A1(5), 929-942
- xlviii V. Mittal. Gas permeation and mechanical properties of polypropylene nanocomposites with thermally-stable imidazolium modified clay. *European Polymer Journal*. 2007; 43 (6): 3727–3736.
- xlix Yang Zhong; Dustin Janes; Yong Zheng; Max Hetzer; Daniel De Kee. Mechanical and Oxygen Barrier Properties of Organoclay-Polyethylene Nanocomposite films. *Polymer Engineering and Science*. 2007; 47 (7): 1101-1007.
- I Ranimol Stephen, Siby Varghese, Kuruvilla Joseph, Zachariah Oommen, Sabu Thomas. Diffusion and transport through nanocomposites of natural rubber (NR), carboxylated styrene butadiene rubber (XSBR) and their blends. *Journal of Membrane Science*. 2006; 282 (2): 162–170.
- li Siby Varghese, J. Karger-Kocsis. Natural rubber-based nanocomposites by latex compounding with layered silicates. *Polymer*. 2003; 44 (5): 4921–4927
- lii Neoprene Liquid Dispersion Selection Guide. Dupont DuPont Performance Elastomers. USA 2007.
- liii Neoprene, polychloroprene. A guide to grades, compounding and processing of Neopren rubber. Technical information. . Dupont DuPont Performance Elastomers. USA 2006.
- liv Maurice Morton. *Rubber technology*. 3rd ed. ED Springer. EU 1987. 652 p.
- lv W. Winspear, George. *The Vanderbilt latex handbook*. ED Vanderbilt Co. Inc. EU 1954. 333 p.
- lvi Neoprene 671A. Technical Information. DuPont Performance Elastomers. USA 2003.
- lvii Guide for Safety in Handling and FDA Status of Neoprene and AquaStik® Liquid Dispersions. Technical Information. DuPont Performance Elastomers. USA 2005.
- lviii NEOPRENE LIQUID DISPERSION 671A. Ficha de datos de seguridad de acuerdo con la directiva 2001/58/CE. DuPont Performance Elastomers. España 2006.
- lix *Elastomers/Materials. Chemical terms, abbreviations & trade names*. Maryland Metrics. USA 2001
- lx Abhimanyu O Patil; Thomas S Coolbaugh. *Elastomers: a literature review with emphasis on oil resistance*. *Rubber Chemistry and Technology*. 2005; 78 (3): 516-535.
- lxi Cornish Alvarez, María Laura. *El ABC de los plásticos*. ED Universidad Iberoamericana. México 1997.
- lxii Bilurbina, Luis. *Materiales no metálicos resistentes a la corrosión*. ED Marcombo. España 1990.
- lxiii Ashish Kumar Sen. *Coated Textiles: Principles and Applications*. 3a ed. ED CRC Press. USA 2007. 236 p.
- lxiv Edbon, J.R. The microstructure of polychloroprene determined by 13C-nuclear magnetic resonance. *Polymer*. 1978; 19 (10): 1232-1233

-
- lxv N M Huntink; R N Datta; J W M Noordermeer. Addressing durability of rubber compounds. *Rubber Chemistry and Technology*. 2004; 77 (3): 476-511
- lxvi Anthony G ferradito. Antioxidant selection for peroxide cure elastomer applications. *Rubber Chemistry and Technology*. 2003; 76 (3): 694-718.
- lxvii PROYECTO de Norma Oficial Mexicana NOM-117-STPS-1995, Guantes de protección contra sustancias químicas (uso doméstico, general e industrial).
- lxviii Robert P Campion. Durability review of elastomers for severe fluid ruties. *Rubber Chemistry and Technology*. 2003; 76 (3): 719-746.
- lix Malcom P. Stevens. *Polymer chemistry. An introduction*. 3a ed. ED Oxford University Press. EU. 1999. 551 p.
- lxx A. Ravve. *Principles of polymer chemistry*. ED Plenum Press. EU. 1995. 496 p.
- lxxi Morrison, Robert, Robert N. Boyd. *Química Orgánica*. 3ª ed. ED. Allyn and Bacon. USA1973. 1258 pp.
- lxxii Hornback, Joseph M. *Organic Chemistry*. ED Thomson Brooks/Cole. USA 2006. 1219 p.
- lxxiii Pedro Miguel Romero Tendero, Alfonso Jimenez, Antonio Greco, Alfonso Maffezzoli. Viscoelastic and thermal characterization of crosslinked PVC. *European Polymer Journal*. 2006; 42 (11): 961–969
- lxxiv Cheng Bin Xiao, Ze Peng Zhang, Jian Hui Liu, Rui Li, Zhi Ping Zhang. Preparation and Properties of Chloroprene Rubber/Montmorillonite Nanocomposites. *Key Engieneering Materials*. 2007; (1): 334-335
- lxxv Yeh, M.-H., Hwang, W.-S. High mechanical properties of polychloroprene/montmorillonite nanocomposites. *Materials Transactions*. 2006; 47 (11): 2753-2758.
- lxxvi Meng-Heng Yeh a, Weng-Sing Hwang, Lin-Ri Cheng. Microstructure and mechanical properties of neoprene–montmorillonite nanocomposites. *Applied Surface Science* 253; 2007 (1): 4777–4781
- lxxvii Yiqing Wang, Huifeng Zhang, Youping Wu, Jun Yang, Liqun Zhang. Structure and Properties of Strain-Induced Crystallization Rubber–Clay Nanocomposites by Co-coagulating the Rubber Latex and Clay Aqueous Suspension. *Journal of Applied Polymer Science*. 2005; 96 (1): 318–323
- lxxviii Patente C08K3/34: Compuestos de poliolefina de alta resistencia a la fusion y metodos para elaborar y usar los mismos.
- lxxix Patente C08G-077/002: Materiales estratificados y exfoliados y nanocompuestos que comprenden a estos materiales estratificados y exfoliados que tienen adheridos a los mismos polimeros u oligopolimeros insolubles en agua.
- lxxx Patente C08K9/04: Nanocompuesto de olefina termoplastica.
- lxxxi Patente C08K3/34: Un nanocompuesto de polimero/arcilla que comprende un polimero u oligomero funcionalizado y un proceso para preparar el mismo
- lxxxii Patente C08K3/34: Composiciones quimicas organicas/arcilla utiles como aditivos para matrices de polimero, plastico y resina para producir nanocompuestos y nanocompuestos que contienen tales composiciones.
- lxxxiii Patente B32B-013/012: Intercalados y exfoliados formados con oligomerosy polimeros y materiales compuestos que contienen lo mismo.
- lxxxiv Patente C08K-013/006: Materiales mixtos de polimero-organoarcilla y su preparacion.
- lxxxv Patente C01B33/44: Nanocompuestos de poliester para aplicaciones de barrera elevada.
- lxxxvi Patente CN1948376: Chloroprene rubber/montmorillonite nano-composite material and its preparation method.
- lxxxvii Jitendra K. Pandey, K. Raghunatha Reddy, A. Pratheep Kumar and R.P. Singh. An overview on the degradability of polymer nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*. 88 (2005) 234-250.
- lxxxviii P. Budregeac, E. Seagal. Thermal degradation of polychloroprene rubber under isothermal and non-isothermal conditions. *Journal of the thermal analysis*. 1998; 53 (4): 441-447
- lxxxix G. Ivan & Maria Giurginca. Ozone destruction of some trans-polydienes. *Polymer Degradation and Stability*. 1998; 62 (3): 441-446
- xc M. P. Anachkov, S. K. Rakovski, A. K. Stoyanov. DSC Study of Thermal Decomposition of Partially Ozonized Diene Rubbers. *Journal of Applied Polymer Science*. 1996; 61(5): 585-590.

-
- xcv Adonilson R. Freitas, Adley F. Rubira and Edvani C. Muniz. Degradation of polychloroprene/natural rubber (PCP/NR) blends by photo-Fenton process. *Polymer Degradation and Stability*. 2008; 93 (3): 601-607.
- xcvi Amiya K. Kalidaha, P. P. De and Achintya K. Sen. Ageing and degradation of polychloroprene and its blends with ethylene-propylene-diene rubber. *Polymer Degradation and Stability*. 1993; 39 (2): 179-186.
- xcvii M. Amin, G.M. Nasr, G. Attia, AS. Gomaa. Determination of the crosslink density of conductive ternary rubber vulcanizates by solvent penetration. *Materials Letters*. 1996; 28 (1): 207-213.
- xcviii C.A. Baaha, J.I. Baahb. Effect of organic reagents on neoprene, nitrile and natural Rubbers. *Materials and Design*. 2001; 22 (5): 403-405

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

Desarrollar películas de material nanocompuesto de látex de CR con montmorillonita para mejorar la protección contra líquidos orgánicos.

2. HIPÓTESIS

“Los nanocompuestos de policloropreno preparados con montmorillonita (MMT) presentarán mayor resistencia a la solvatación que el polímero puro. Se medirá como una reducción del hinchamiento y menor variación de sus propiedades físicas (peso, dimensiones, dureza, módulo de Young y masa extraíble)”.

1. OBJETIVO GENERAL.

Mejorar la resistencia a la solvatación del CR en película mediante la preparación de nanocompuestos (NC) con MMT. Estudiar el efecto producido por la inmersión en ácidos, álcalis y disolventes orgánicos.

2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- Determinar las condiciones óptimas de preparación de películas de nanocompuestos de CR.
- Obtener películas de CR con MMT que tengan homogeneidad del material nanoestructurado (intercalación o exfoliación).
- Obtener nanocompuestos de CR que presenten menores cambios de sus dimensiones por su inmersión en disolventes orgánicos.
- Obtener nanocompuestos de CR que presenten menores cambios en sus propiedades por efecto de ácidos y bases.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. *Reactivos.*

- Montmorilonita (MMT) Fórmula Química: $(\text{Mg,Ca})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si}_5\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}^{\text{i}}$, Capacidad de intercambio catiónico (CEC, Cation Exchange Capacity) de 135meq/100gⁱⁱ. Espacio interlaminar de 12 Å. Grado polimérico o de alta pureza, de Nanocor.
- Dispersión 671A de Neopreno (CR) de Suministros de Especialidades S.A. de C.V.
- Acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), 99.5% Aldrich
- Acetato de etilo ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$), 99.5% J.T. Baker.
- Acido Acético Glacial (CH_3COOH), 99.0% J.T. Baker.
- Acetonitrilo (CH_3CN). 99.5%. Sigma Aldrich.

- Benceno (C_6H_6), 99.0%. Sigma Aldrich.
- Cloroformo ($CHCl_3$), 99.9% Sigma Aldrich.
- Dietilamina ($(CH_3CH_2)_2NH$), 99.5% Sigma Aldrich
- N,N-Dimetilformamida, ($HCON(CH_3)_2$), 99% Sigma Aldrich
- Disulfuro de Carbono, (CS_2), 99%, Sigma Aldrich
- Etanol, (CH_3CH_2OH), 99.66% J.T. Baker.
- Éter etílico, (C_2H_5)₂O, 99.9% J.T. Baker.
- Hexano (C_6H_{14}), 99%. J.T. Baker.
- Nitrobenceno ($C_6H_5NO_2$), 99.0% Sigma Aldrich.
- Tetrahidrofurano (C_4H_8O), 99.9% Sigma Aldrich.
- Tetracloroetano ($CHCl_2CHCl_2$), 98% Sigma Aldrich.
- Tolueno, (C_6H_5) CH_3 , 99.9% J.T. Baker.
- Hidróxido de potasio, hojuelas (KOH), 90% Sigma-Aldrich.
- Hidróxido de amonio, disolución en agua (NH_4OH) 28.0-30.0% p/p como NH_3 . Sigma-Aldrich.
- Acido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), 98 % J.T. Baker.
- Acido clorhídrico (HCl), 37% Sigma Aldrich.

3.2. Equipos.

- Balanza analítica modelo GA2000 y analítica plus modelo AP110, de OHAUS Suiza.
- Difractómetro de rayos-x Equipo Brucker Axs Mod. D8 Advance. Base de datos ICDD (International Centre for Diffraction Data), PDF 1 y 2 (Powder Diffraction Files 1,2).
- TGA Equipo Hi-Res TGA 2950 Thermogravimetric Analyzer TA Instruments.
- Espectrofotómetro FT-IR modelo 510P, Nicolet.
- Equipo de análisis dinámico mecánico. Marca TA Instruments, Modelo DMA Q800 V7.5 Build 127

- Agitador Caframo. Modelo RZR1. 315 - 2700 rpm.
- Horno a vacío. Marca Presicion Scientific. Modelo 5851. Presión relativa de vacío de 0 a 760 mm de Hg.
- Equipo de Resonancia Magnética Nuclear. Marca Bruker. Modelo Advance 400. 400Mhz. Sonda hr-MAS.
- Equipo de calorimetría diferencial de barrido. Marca TA Instruments. Modelo DSC-Q100.
- Termobalanza Marca TA Instruments, Modelo TGA-2950.
- Microscopio de Electrónico de Transmisión. Marca JEOL Modelo JEM-1200EX. 120kV.
- Molino analítico. Marca Cole Parmer. Modelo 4301-00.
- Durómetro Shore A. Marca Mitutoyo.

i Zoltán Adamis. Bentonite, Kaolin, and Selected Clay Minerals. World Health Organization. USA 2005. 175p.

ii Lit. G-105. Polymer grade montmorillonite. Technical data sheet. Canocort Inc.

1.1. Metodología.

1.1.1. Preparación de las películas de nanocompuesto de CR.

- Primeramente se dispersan 5g de arcilla en 95g de agua. Posteriormente se adiciona el látex de CR para obtener los NC. Se deja bajo agitación vigorosa por minutos a temperatura ambiente. La cantidad de dispersión de arcilla utilizada fue calculada para que las películas tuvieran las concentraciones 2.5, 5.0, 7.5 y 10.0 pcr de MMT en el CR al secarse. Se preparan las películas por vaciado en moldes adecuados; se secan al ambiente por 24h y posteriormente a 70°C a presión reducida (380 mm Hg) durante 3h, obteniéndose un espesor de 0.7 ± 0.05 mm.
- Los moldes tienen las dimensiones 18X6cm, la profundidad es diferente de acuerdo a cada concentración: 0.11 cm para CR puro, 0.18 cm para 2.5 pcr de MMT, 0.24 cm para 5.0 pcr, 0.28 cm para 7.5 pcr y 0.31 para 10.0 pcr.

1.1.2. Caracterización

- Para la Difracción de rayos X se toman muestras cortadas del CR y los nanocompuestos inmediatamente después de secarse y sin sumergir en ningún disolvente. La MMT se seca durante 1h a 150°C para eliminar agua y realizar la difracción con el método de polvos. Se realiza también Difracción de rayos X a la dispersión de MMT-agua (la muestra era un gel estable adecuado para realizar las mediciones). Las mediciones se realizan en el intervalo de ángulos 2θ de 2 a 10° , con un tiempo de paso 0.2s, usando longitud de onda de $\text{CuK}\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$ a 35 KV y 30 mA.
- Se preparan muestras de los NC para TEM mediante molienda de las películas con nitrógeno líquido (ya que los NC son materiales elásticos que no se pueden moler a temperatura ambiente), en el molino analítico, hasta obtener un polvo fino que se sedimenta en etanol. Del etanol se toma una gota con micropipeta y se deposita en la rejilla portamuestras, la muestra se

seca a temperatura ambiente, se recubre con grafito para protegerla de degradación y se realiza la microscopía de transmisión.

- Para la determinación del módulo de Young y la curva de esfuerzo-deformación se cortan las muestras con dimensiones de 3.0X0.5 cm y el experimento se realiza mediante tensión a 25°C en el DMA. a una velocidad de fuerza constante de 0.1N/min, hasta un máximo de fuerza de 18N.
- La dureza se determina con el durómetro a condiciones ambientales.
- La resonancia Magnética Nuclear se realiza por la técnica de gel en CDCl₃ con sonda hr-MAS, rotores de ZrO₂ e insertos de teflón a 400MHz, con TMS como estándar.
- La espectroscopía de infrarrojo se realiza en película de 0.1mm de espesor.

1.1.3. Prueba de resistencia química según la norma ASTM-D473.

- Se cortan las películas, inmediatamente después de haberse secado, de dimensiones 5.0X2.5 cm. Se toman 3 muestras de cada tipo y se miden sus propiedades antes de sumergirlas en el disolvente (masa, dimensiones, dureza, módulo de Young).
- Después se cuelgan dentro de un vaso de precipitados con 100 mL de disolvente, de modo que queden sumergidas completamente. Se mantienen inmersas a 30°C durante 1h.
- Pasado este lapso, se sacan del disolvente y se miden su masa y dimensiones.
- Se secan por 24h en condiciones ambientales y posteriormente se someten por 6h a 75°C a presión reducida (380 mm Hg).
- Finalmente, se mide su masa y dimensiones y se determina la dureza y el módulo de Young a las muestras ya secadas.

La variación de las propiedades se reportan de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$\Delta p = \frac{p_f - p_i}{p_i} \times 100$$

Donde: Δp es la variación de la propiedad a medir expresada como porcentaje, p_i es la propiedad medida antes de sumergir la muestra en el disolvente y p_f es la propiedad medida en el estado hinchado

Los datos obtenidos de la prueba ASTM-D473 se usaron tanto para la elaboración de la curva maestra de hinchamiento como para el cálculo del parámetro de interacción CR-disolvente (χ_1) y para el cálculo de la densidad de entrecruzamiento por la teoría de Flory.

1. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

1.1. *Preparación de la suspensión MMT-agua.*

Se prepararon concentraciones de 50, 10 y 5% peso de MMT en agua. La dispersión de 50% es sólida y no se homogeniza con el látex, la dispersión de 10% es una pasta muy dura que provoca la coagulación del látex y la dispersión al 5% es bastante líquida y permite una buena homogenización de la mezcla látex-arcilla. Por lo cual se decidió dispersar la MMT a 5% en peso en agua para usarla como base de la preparación de los nanocompuestos de CR.

1.2. *Análisis de las materias primas.*

Las materias primas son el látex de neopreno y la montmorillonita. Para la caracterización de la MMT se realizó difracción de rayos X por la técnica de polvos, microscopía electrónica de barrido. Para el látex se realizó espectroscopía infrarroja y resonancia magnética nuclear de ^{13}C .

1.2.1. **Espectroscopía de RMN ^{13}C .**

El espectro de ^{13}C (Fig. 6.1) confirma los grupos funcionales y las configuraciones de las unidades repetitivas constitucionales del CR: dobles enlaces y sencillos en uniones 1-4 (trans y cis). Como se observa en la tabla 6.2, sólo existen unidades 1,4-cis y 1,4-trans. Las posibles combinaciones de estas uniones se basan en considerar los carbonos 1 y 2 de la estructura del monómero como cabeza y el 3 y 4 como la cola. Por lo cual se tienen las siguientes combinaciones:

- Trans: Cabeza-cabeza (cz-cz), cabeza-cola (cz-cl) y cola-cola (cl-cl).
- Cis: Cabeza-cabeza (cz-cz), cabeza-cola (cz-cl) y cola-cola (cl-cl).

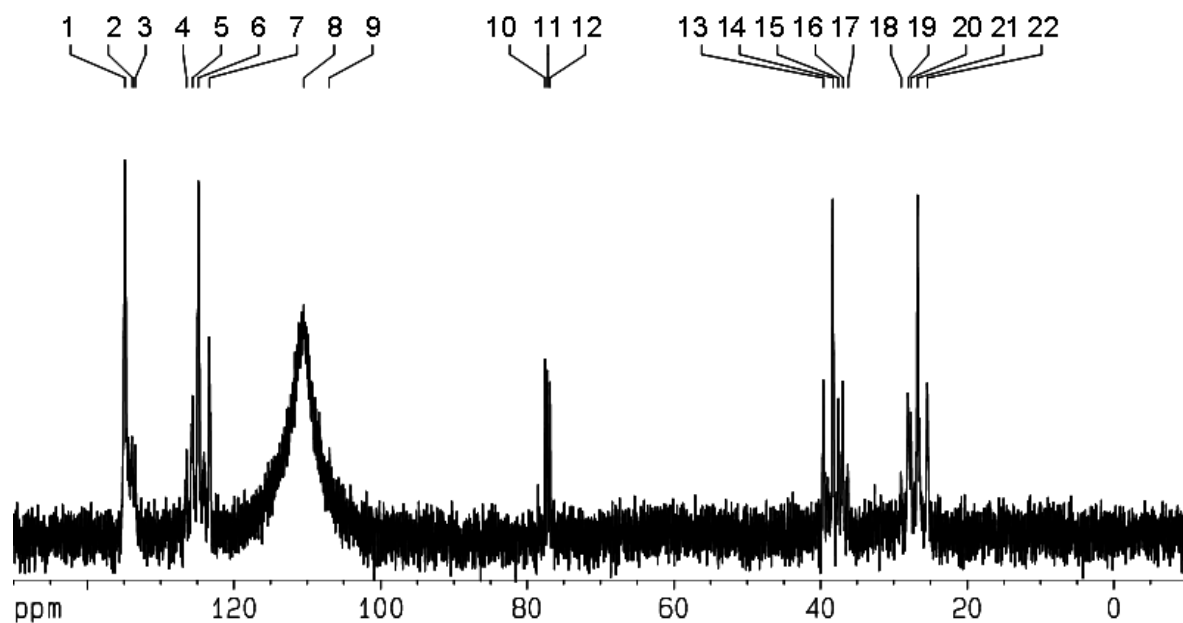


Fig. 6.1. Espectro de RMN de ^{13}C del CR.

Tabla 6.2. Asignación de las señales ^{13}C de RMN del CR.

Número de pico	Experimental (ppm)	Reportado Aldrich (ppm)	#C de la estructura	Tipo de estructura
1	134.8	135	2	1,4-trans (cz-cl)
2	133.8	133.6	2	1,4-trans (cz-cl)
3	133.4	133.6	2	1,4-trans (cz-cl)
4	126.4	126.5	3	1,4-cis (cz-cl)
5	125.6	125.6	3	1,4-trans (cz-cl)
6	124.8	124.5	3	1,4-trans (cz-cl)
7	123.3	Calculado 123.0	3	1,4-trans (cz-cl) y 1,4-cis (cz-cl)
8, 9	110.4, 107.1	Contenedor de teflón		
10-12	77.5, 77.1, 76.9	CDCl ₃		
13	39.6	39.3	1	1,4-trans (cz-cl)
14	38.2	38.4	1	1,4-trans (cz-cl)
15	37.5	37.8	1	1,4-trans (cz-cl)
16	36.9	--	--	Sin asignación
17	36.2	calculado 36.2	1 4	1,4-trans (cz-cz) 1,4-cis (cz-cl)
18	29.0	29.7	--	No asignado
19	28.0	28.5	--	No asignado
20	27.6	27.8	4	1,4-trans (cz-cl)
21	26.7	26.9	4	1,4-trans (cz-cl)
22	25.4	Calculado 25.7	4	1,4-trans (cl-cl) 1,4-cis (cl-cl)

Se comprueba que las uniones que contiene el CR son trans (cz-cl, cz-cz y cl-cl) y cis (cz-cl y cl-cl). Estos tipos de uniones son semejantes a los reportados por Edbon ⁶⁴.

1.3. Preparación y Caracterización de los NC.

1.3.1. Difracción de rayos X.

La arcilla es hidrofílica y absorbe grandes cantidades de agua que forman un gel cuando no se mantiene la agitación. Se decidió aprovechar esta característica para tenerla exfoliada antes de incorporarla a la dispersión de látex. Para verificar la exfoliación de la arcilla en agua se mezcló en 5% peso (concentración suficientemente alta para garantizar la aparición de señales de DRX) diferente rapidez y tiempo de agitación. La señal correspondiente a la apilación de las láminas, debidas a la dirección 001, no aparece (ver la Fig. 6.3), lo que indica que la arcilla se encuentra totalmente exfoliada en la dispersión acuosa, independientemente del procesamiento seguido. Se decidió preparar las dispersiones a la menor rapidez de agitación (600 rpm).

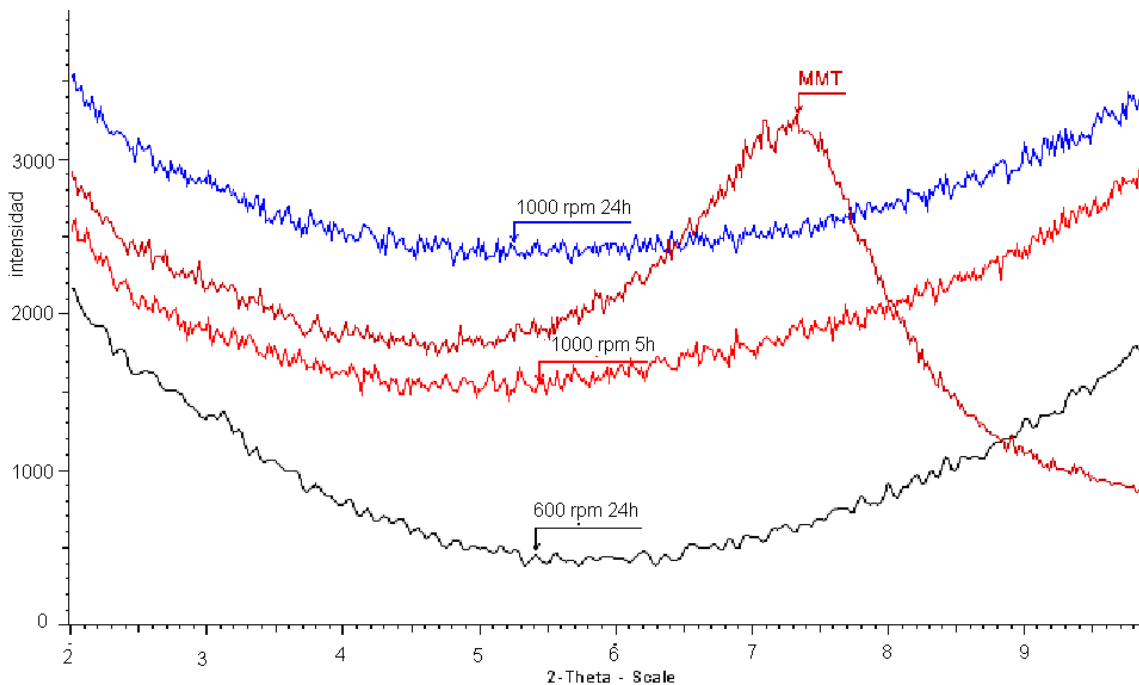


Fig. 6.3. Difractograma de las dispersiones de MMT (5% p/p)-Agua preparadas con diferentes condiciones de mezclado. No se observa apilamiento.

El difractograma de rayos X de las películas de la dispersión de CR seco no presenta ninguna señal abajo de ángulos $2\theta = 10^\circ$, lo que permite inferir que no hay ordenamiento de las láminas de la arcilla. El difractograma con 2.5pcr de arcilla no muestra apilamiento, lo que indica que continúan desapiladas las láminas; es decir, la arcilla se encuentra exfoliada. A partir de 5 pcr (Fig. 6.4) comienza a apreciarse el pico característico de la MMT, pero a ángulos menores a 7° . A 7pcr y 10 pcr tiene más definición la señal. El máximo se presenta a menores ángulos de 2θ (Tabla 6.3). Este experimento muestra que la arcilla se exfolia en agua y, después, cuando la concentración es “alta”, las laminillas se reencuentran a una distancia donde la interacción iónica cobra fuerza y se van reensamblando al secarse, algunas cadenas del polímero quedan atrapadas entre las galerías impidiendo el acercamiento hasta 0.2nm de las plaquetas, es entonces que se forma un nanocompuesto “intercalado”, que se muestra por el mayor espacio interlaminar., Esto se explica considerando que algunas cadenas del polímero quedan atrapadas entre las galerías impidiendo el total reensamble de las plaquetas. En la tabla 6.3 se concentran los resultados numéricos para las concentraciones estudiadas.

Tabla 6.3 Espaciamento interlaminar de los NC por XRD		
Concentración pcr de MMT	Angulo 2θ del plano 001	Espaciamento interlaminar (Å)
0.0	-	-
2.5	No detectado	No detectado
5.0	6.5	14.2
7.5	5.9	13.3
10.0	6.6	14.8

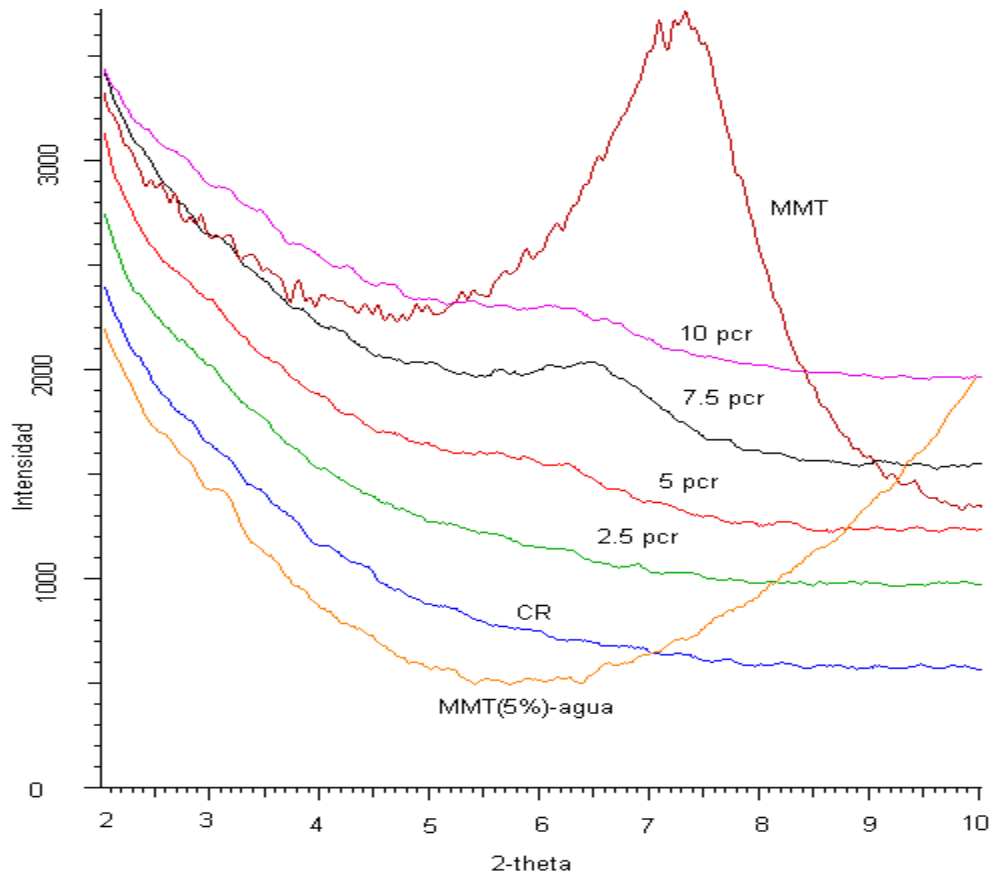


Fig. 6.4 Difractogramas de rayos X de la dispersión MMT-Agua sin apilamiento, del CR, de los NC y la MMT seca. En ésta se observa la señal ancha debida al plano 001.

1.3.2. Microscopía Electrónica de Transmisión.

En las fotografías obtenidas por TEM se observa exfoliación (placas de MMT separadas y dispersadas en la matriz de CR) tanto en el NC de 2.5 pcr (Fig. 6.5), como en las otras concentraciones, hasta llegar al NC de 10 pcr (Fig. 6.6). Lo cual permite afirmar se obtuvo el NC mediante este método. También se observa un ligero reapilamiento de las placas de la MMT en éste último (placas casi paralelas, Fig. 6.6). A la izquierda de las Figs. 6.5 y 6.6 se muestra la micrografía de cada NC obtenida por la técnica “campo claro”. En el lado derecho de cada figura se muestra el patrón de difracción de las láminas de MMT de los NC. El patrón de difracción se observa como círculos con puntos brillantes. Esto demuestra que no

son dobleces del polímero o ralladuras debido a la preparación de la muestra sino que las líneas oscuras sí pertenecen a un material cristalino, es decir a la MMT.

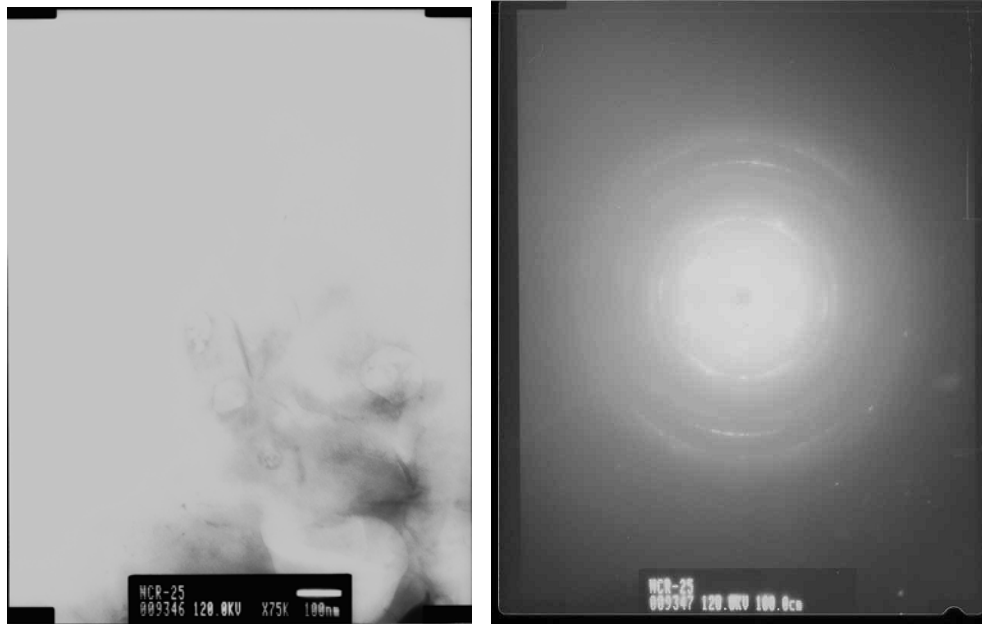


Fig. 6.5 Micrografía obtenida mediante TEM del NC de 2.5 pcr de MMT (izq.) con su patrón de difracción electrónica de las láminas de la MMT (der.).

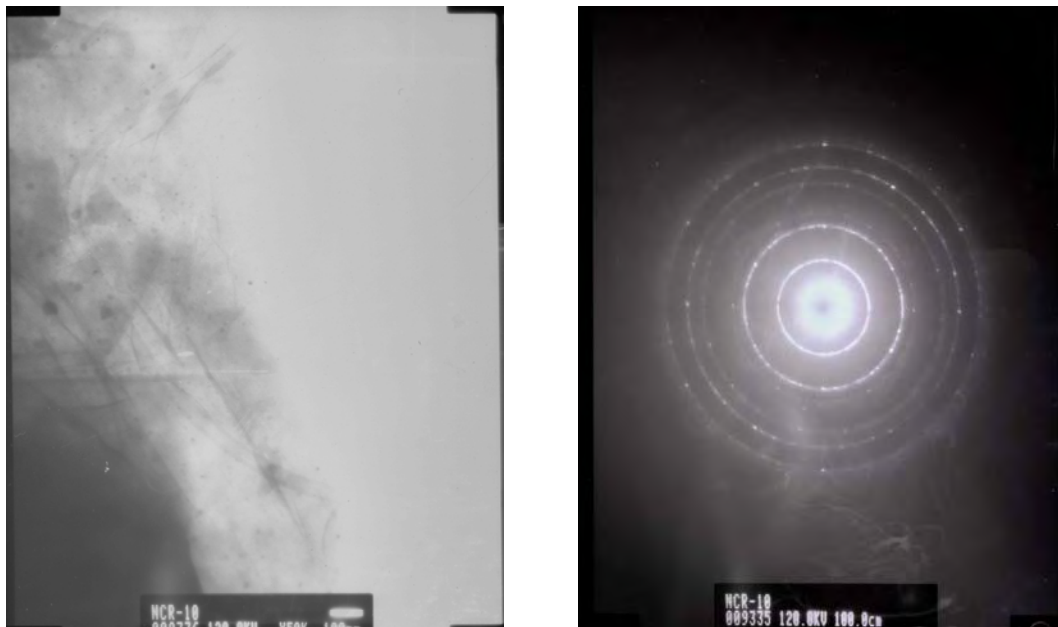


Fig. 6.6 Micrografía obtenida mediante TEM del NC de 10 pcr de MMT (izq.) con el patrón de difracción electrónica de las láminas de la MMT (der.).

1.3.3. Esquema del Mecanismo de obtención del NC .

La obtención de los NC con suspensión de MMT y látex de CR (Fig. 6.7) puede esquematizarse como sigue:

- Primeramente se tiene la suspensión de la MMT en agua exfoliada mediante agitación vigorosa (comprobado por la ausencia de picos de difracción de la dispersión de MMT (5%) en agua) (Fig 6.7 (a)), que se va a integrar con la suspensión acuosa de CR (Fig 6.7 (b))
- Se unen los dos componentes acuosos y se mezclan mecánicamente para lograr una dispersión homogénea (Fig 6.7 (c))
- Se procede a la eliminación lenta del agua. La mayor parte de las laminillas quedan separadas, algunas pocas que logran acercarse suficiente se reapilan pero el CR queda entre ellas impidiendo un mayor acercamiento, lo que conduce a una fracción “intercalada” y otra exfoliada al obtener finalmente el material nanocompuesto seco (MMT-CR) (Fig 6.7 (d)).

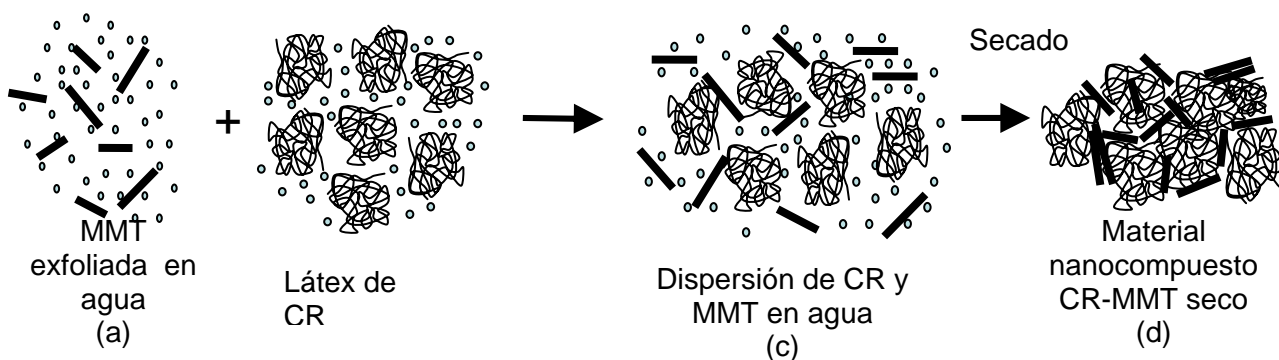


Fig. 6.7 Esquema de la formación de los NC de CR con MMT

1.3.4. Análisis Termogravimétrico (TGA).

De acuerdo a la literatura el CR se descompone térmicamente en 2 etapas¹: la primera termina cerca de 420°C y consiste en la pérdida de cloruro de hidrógeno, en la segunda, el CR se entrecruza y se va haciendo quebradizo al irse rompiendo los enlaces hasta que se descompone totalmente el esqueleto de átomos de

carbono y queda un residuo carbonoso. El análisis termogravimétrico muestra que la descomposición pronunciada del CR utilizado se inicia alrededor de 300°C. Se observa el mismo comportamiento de los NC frente a la temperatura, todos se descomponen aproximadamente a las mismas temperaturas (Fig. 6.5). No hay diferencia significativa en el comportamiento térmico para las diferentes concentraciones de MMT.

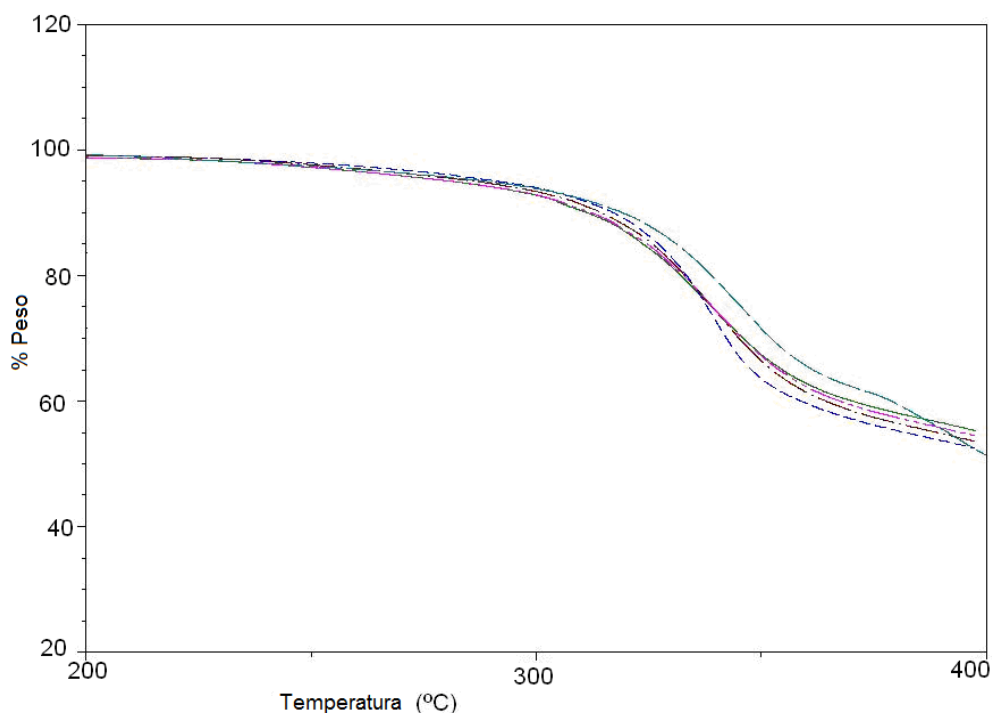


Fig. 6.8. TGA del CR y sus NC

En la Fig. 6.8 se muestra el termograma del CR y de los NC, en la primera etapa sólo hay pérdida de volátiles, agua y HCl. Se observa que la adición de MMT al CR no produce cambios importantes en su descomposición térmica en el intervalo estudiado.

1.3.5. Determinación de la densidad de entrecruzamiento.

La determinación de la densidad de entrecruzamiento (v_x) se realizó mediante el método del hinchamiento en disolventes. Los parámetros obtenidos por éste método de hinchamiento se usaron en la ecuación propuesta en la teoría de Flory

para la determinación de la densidad de entrecruzamiento por la ecuación de Flory. Se determinaron las siguientes variables:

- Parámetro de interacción CR-solvente (χ_1). No hay datos reportados específicamente para el látex 671A. El parámetro de interacción polímero-solvente se calculó por la Ecuación de Hildebrand-Scatchard.
- Parámetro de solubilidad del CR (δ_1): se requirió para el cálculo del parámetro de interacción. Se realizó mediante la curva de hinchamiento (ver Fig. 6.4). El máximo de la curva es $\delta_2=18.9 \text{ MPa}^{1/2}$. Con este valor se determinaron los parámetros de interacción (χ_1) para todos los solventes usados. En la Tabla 6.4. están tabulados: en la primera columna, el parámetro de solubilidad; en seguida, el peso molecular, la densidad y el volumen molar del disolvente; por último, el parámetro de interacción χ_1 .

Tabla 6.4. Parámetro de interacción de Flory de pares CR-disolvente.					
Disolvente	δ Mpa ^{1/2}	PM (g/mol)	ρ (g/cm ³)	V molar (cm ³ /mol)	Parámetro de interacción CR-Disolvente χ_1
Hexano	14.90	86.2	0.66	130.6	1.1691
Dietiléter	15.10	74.1	0.70	105.8	0.9465
Dietilamina	16.40	73.1	0.71	103.3	0.5964
Tolueno	18.20	92.1	0.87	105.8	0.3606
Acetato de etilo	18.60	88.1	0.90	97.8	0.3435
Tetrahidrofurano	18.60	72.1	0.90	80.1	0.3429
Benceno	18.80	78.1	0.88	88.7	0.3404
Tetracloroetano	19.00	167.9	1.60	104.9	0.3404
Cloroformo	19.00	119.4	1.47	81.2	0.3403
Acetona	20.30	58.1	0.80	72.6	0.3965
Disulfuro de carbono	20.50	76.1	1.26	60.3	0.4013
Nitrobenceno	20.50	123.1	1.20	102.5	0.4442
Acido acético	20.70	60.1	1.05	57.2	0.4136
Acetonitrilo	24.30	41.0	0.80	51.2	0.9329
Dimetilformamida	24.80	73.1	0.95	76.9	1.4026
Etanol	26.00	46.1	0.80	57.6	1.4926
Agua	47.90	18.0	1.00	18.0	6.3462

La determinación experimental del parámetro de interacción polímero-disolvente (χ_1) se realizó mediante la curva de hinchamiento (Fig. 6.9) con disolventes de

diferente parámetro de solubilidad (δ_1). Para ello se graficó el porcentaje del incremento del peso hinchado contra el parámetro de solubilidad (δ_1) de los disolventes. El máximo de la curva corresponde al parámetro de solubilidad del CR $\delta_2=18.9 \text{ MPa}^{1/2}$ éste se encuentra en el intervalo reportado por otros autores para otros neoprenos^{ii, iii, iv}. Debido a que el cloroformo presentó el mayor hinchamiento de la curva, es el mejor para utilizar su parámetro de solubilidad (δ_1) en el cálculo del parámetro de interacción ($\chi_{1 \text{ CR-Cloroformo}}= 0.3403$). El cloroformo tiene el menor parámetro de interacción (0.3403, Tabla 6.4) lo cual reafirma la selección de este disolvente para el cálculo de la densidad de entrecruzamiento.

Se determinó el hinchamiento para las películas NC con diferentes concentraciones de MMT y se observa reducción del hinchamiento con la adición del material nanoestructurado. Con los datos de la curva de hinchamiento se clasificó el efecto de los disolventes en 3 tipos de acuerdo al incremento del porcentaje en peso producido por la penetración del disolvente: Alta afinidad (>500%), media afinidad (entre 150% y 70%) y baja afinidad (<70%). Los disolventes cuyo parámetro de solubilidad son cercanos al correspondiente del CR son los que producen el mayor hinchamiento.

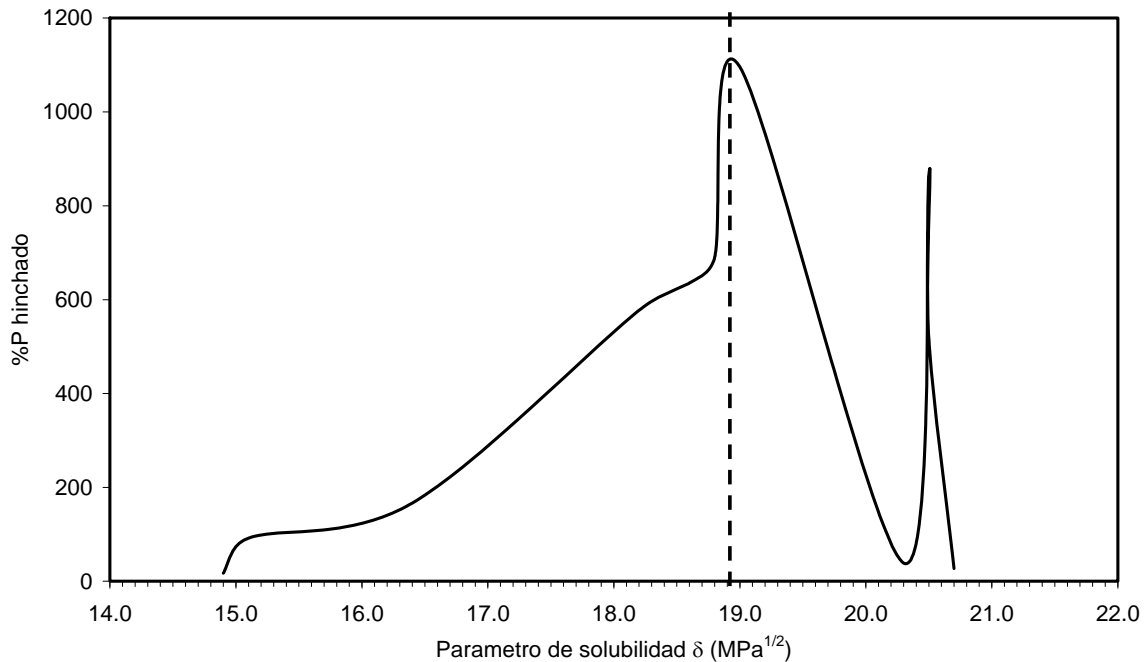


Fig. 6.9 Curva de hinchamiento del CR en diferente disolvente: el porcentaje del incremento del peso del CR una vez hinchado en función del parámetro de solubilidad.

Como se puede observar en la Fig. 6.9 y en tabla 6.4, el valor de la densidad de entrecruzamiento aumenta a medida que se incrementa la concentración de MMT en los NC. Es importante notar que no existen entrecruzamientos químicos producidos por la MMT, lo que en realidad sucede es que el impedimento físico de las placas de arcilla para la migración de las moléculas del disolvente a través de la matriz ejerce un efecto semejante a los enlaces entrecruzados intermoleculares. Se puede utilizar el modelo del camino tortuoso para explicar el aumento de la resistencia al hinchamiento.

Tabla 6.4 Densidad de entrecruzamiento y módulo de Young		
Concentración de MMT (pcr)	Ec. Flory-Rehner (mol/m ³)	Módulo de Young (Mpa)
0	88.2	1.177
2.5	97.8	2.529
5	108.5	6.962

7.5	167.5	8.998
10	259.1	16.55

Fig. 6.10 *Densidades de entrecruzamiento* de los NC en función de la concentración de la MMT.

1.3.6. Determinación del módulo de Young.

Se realizó la prueba de tensión para obtener el módulo de Young del CR y sus NC. El módulo de Young se incrementó en el material nanocompuesto conforme se aumentaba la concentración de la MMT (Tabla 6.4). La correlación entre el módulo de Young y la densidad de entrecruzamiento se muestra en la Fig. 6.9. El módulo de Young aumenta con el incremento de la densidad de entrecruzamiento debido a que las partículas sólidas incrementen la rigidez de las matrices orgánicas. La magnitud del aumento en el módulo de Young presenta una relación no lineal con respecto a la densidad de entrecruzamiento y a la concentración de MMT.

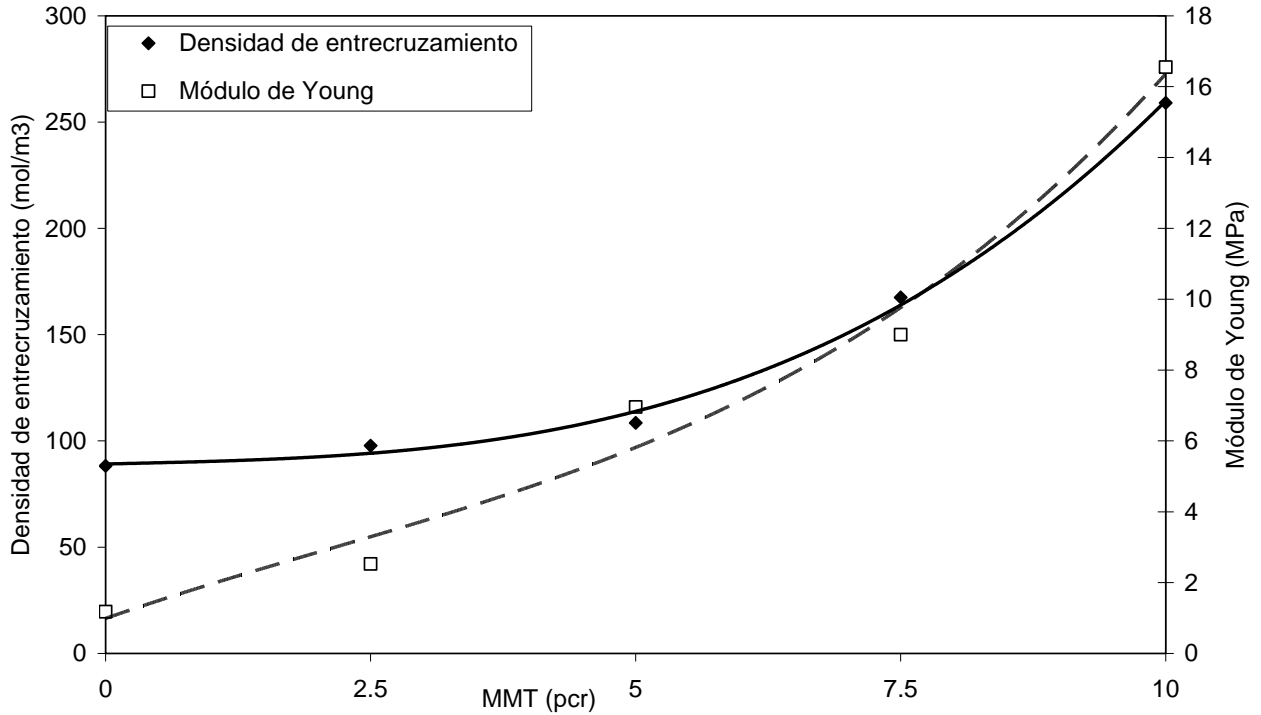


Fig. 6.11 Correlación entre la densidad de entrecruzamiento y el módulo de Young con la concentración de MMT.

1.4. Estudios de resistencia química.

En este trabajo se considera resistencia química a la conservación de las propiedades del material frente a agentes químicos. Baja resistencia química es cuando cambian muchas de sus propiedades físicas en gran magnitud. Alta resistencia química es cuando cambian muy poco o nada sus propiedades físicas. La resistencia química se probó sumergiendo el material completamente en el disolvente en turno por cierto tiempo a temperatura constante (de acuerdo a la norma ASTM-D473). Se miden los cambios de peso, longitud, anchura, masa extraíble, dureza shore A y módulo de Young. Los resultados de la resistencia química se dividieron para su discusión en dos partes: efectos de disolventes y efectos de ácidos y bases.

1.4.1. Efectos de disolventes en el CR y los NC.

En las tablas de la 6.5, a la 6.10; y las figuras de la 6.12 a la 6.23 se muestran los resultados de los cambios en peso, longitud, anchura, masa extraíble, dureza y módulo de Young, respectivamente, de la inmersión de los NC en disolventes orgánicos y reactivos inorgánicos. Los cambios de peso muestran el efecto de la adición de la arcilla en el CR provocando la reducción de la penetración de los disolventes en la matriz polimérica, lo cual se traduce en menor hinchamiento y menor aumento del peso de la muestra expuesta.

En general se pueden agrupar a los disolventes en tres categorías dependiendo del grado de penetración en el material NC:

- Disolventes que producen alto hinchamiento del CR, mayores a 300% con respecto del peso original de la muestra: Tolueno, THF, tetracloroetano, cloroformo, disulfuro de carbono y nitrobenceno
- Disolventes que producen medio hinchamiento del CR, menores a 300% y mayores a 150% con respecto del peso original de la muestra: dietilamina, acetato de etilo y DMF.
- Disolventes que producen bajo hinchamiento del CR, menores a 150% con respecto del peso original de la muestra: hexano, dietiléter, acetona, acetonitrilo y agua.

El hinchamiento de las muestras se redujo en medida que se añadió MMT a la muestra. La reducción del hinchamiento fue mayor en entre más afín era el disolvente con el CR (Fig. 6.12). En el caso de disolventes afines al CR, la reducción del hinchamiento que se obtuvo con la adición de 10 pcr de MMT entre el CR virgen y el nanocompuesto alcanzó hasta un 61% (nitrobenceno), para los de mediana afinidad 58% (dietilamina) y para los de baja afinidad 52% (ácido acético). En el caso del agua se observó el comportamiento opuesto: se incrementó el peso de las muestras con la adición de la MMT. Esto se explica por la alta afinidad de la arcilla sódica con el agua y al haber quedado totalmente

dispersa en el material pero rodeando a las partículas del CR, el agua puede ser atraída por todas las laminillas hidrofílicas quedando atrapada sobre su superficie.

El efecto de las bases muestra un incremento en el peso de las muestras (Fig. 6.13); esto puede explicarse, en parte, porque están en soluciones acuosas las bases (90% para KOH y 72% para NH_4OH), como se indicó en el párrafo precedente, y también porque los iones son muy pequeños y pueden introducirse junto con el agua. Dado que la arcilla tiene cationes sodio en la superficie laminar, pueden ser solvatados por los aniones de las bases además de serlo por las moléculas de agua, lo cual provoca el aumento del peso con la concentración de la arcilla en el nanocompuesto. Por otra parte, hay que recordar que la suspensión de látex de CR se estabiliza en pH alcalino.

Para el ácido acético se observa una tendencia a reducir el hinchamiento con la adición de la arcilla. En el ácido clorhídrico el cambio de peso se mantiene aproximadamente constante, y sus cambios de pesos son los más bajos comparado con los otros reactivos. Podría deberse a que aunque el agua donde se encuentra disuelto el ácido también puede penetrar, los protones no solvatan a los cationes sodio, más bien los pueden repeler, el cloruro es una base muy débil como para competir con la carga aniónica de la laminilla de la MMT por el sodio, lo que puede conducir a un menor hinchamiento.

El cambio más drástico se dio con el ácido sulfúrico que es además un agente oxidante deshidratante. El polímero virgen no solamente se hinchó sino que se le desprendieron unas fracciones que no se pudieron recolectar para su cuantificación, lo que marca un dato inferior al peso por hinchamiento que cuando se pone arcilla. No obstante todas las muestras con algún contenido de arcilla no se desintegran. La inmersión de las muestras provocó intensa degradación (aquí hubo degradación por cambio de propiedades físicas y degradación por reacciones químicas), la superficie de todas las muestras reaccionó completamente, se hinchó, se carbonizó y se endureció.

Sin embargo, la arcilla no tiene *efecto protector químico* en el polímero, debido a que aquí se está adicionando un sustituyente a la doble ligadura del CR y no sólo se trata de penetración de agentes químicos¹⁰⁴ .

Tabla 6.5 Porcentaje del cambio en peso de las muestras hinchadas					
Disolventes Orgánicos					
MMT (pcr)	0.0	2.5	5.0	7.5	10.0
Tetrahidrofurano	635	635	570	427	405
Dimetilformamida	70	47	54	40	43
Tolueno	577	536	531	519	431
Etanol	2	3	3	1	1
Benceno	690	482	410	429	388
Ac. acético	27	15	16	24	13
Nitrobenzeno	517	288	303	184	199
Acetona	39	39	38	34	34
Acetato de etilo	134	105	125	81	99
Cloroformo	1096	1030	948	736	583
Acetonitrilo	6	5	4	4	4
Disulfuro de carbono	866	608	610	548	410
Dietiléter	92	74	72	74	59
Hexano	17	17	14	12	10
Dietilamina	167	131	110	111	71
Tetracloroetano	770	929	726	551	525
Disolventes inorgánicos					
Agua	2	18	15	24	33
H ₂ SO ₄	37.6	129.1	61.4	45.2	36.0
HCl	1.3	2.0	1.9	2.1	1.8
NH ₄ OH	1.6	9.7	11.6	19.6	17.2
KOH	1.0	6.1	7.5	8.5	10.2

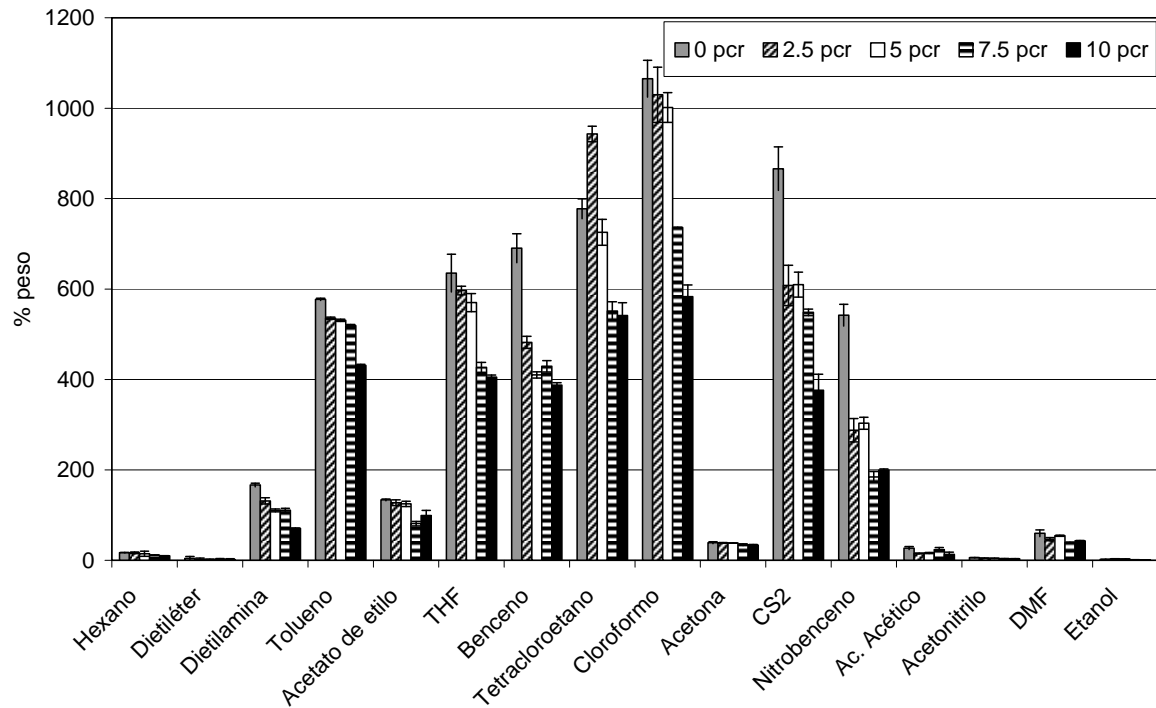


Fig. 6.12 Cambios en el peso de las muestras hinchadas con disolventes orgánicos.

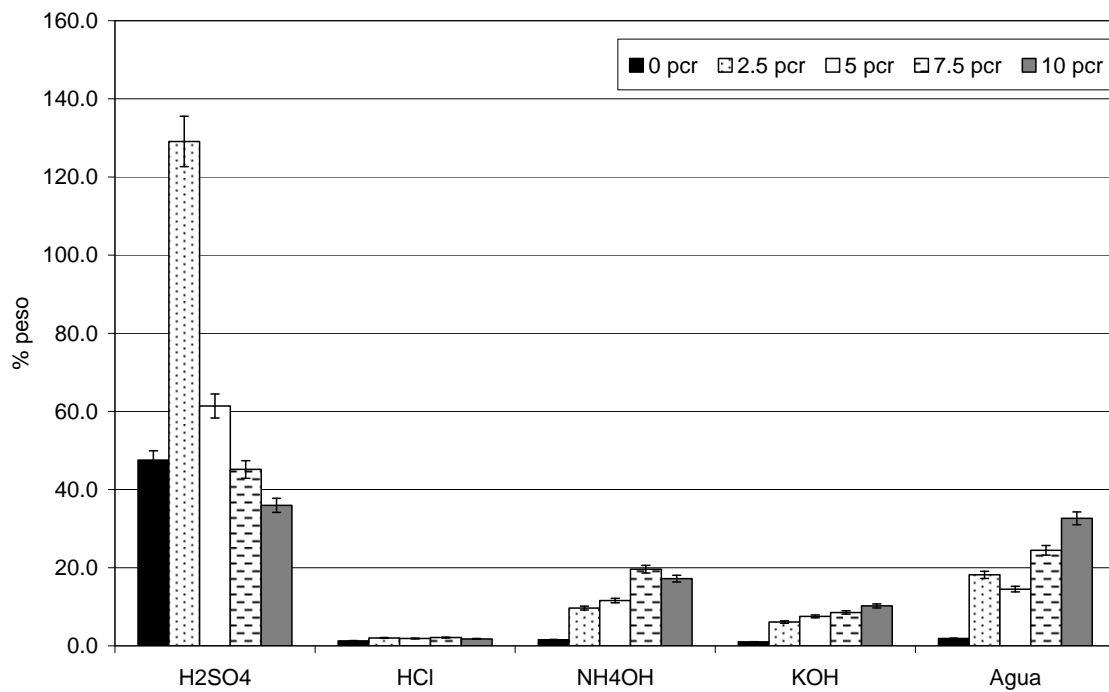


Fig. 6.13 Cambios en el peso de las muestras hinchadas con disolventes inorgánicos

Con respecto al cambio en longitud, se observa el mismo comportamiento en general que para cambio en peso (Fig. 6.14, Tabla 6.6). Resalta el comportamiento de los NC en hexano, etanol y acetonitrilo donde el hinchamiento es prácticamente nulo. Para los agentes inorgánicos los cambios de longitud son muy bajos (Fig. 6.15), en muchos de los casos se obtienen valores nulos, y sólo en ácido sulfúrico los valores son muy grandes, su tendencia es acorde con la tendencia en el cambio de masa.

Tabla 6.6 % Cambio en longitud muestras hinchadas					
Disolventes Orgánicos					
MMT (pcr)	0.0	2.5	5.0	7.5	10.0
Tetrahidrofurano	114	104	79	59	48
Dimetilformamida	22	11	10	3	3
Tolueno	109	105	93	85	61
Etanol	2	2	0	0	0
Benceno	131	90	74	67	54
Ac. Acético	6	4	4	2	1
Nitrobenceno	63	56	41	23	25
Acetona	13	12	10	4	4
Acetato de etilo	6	4	4	2	1
Cloroformo	120	100	90	68	50
Acetonitrilo	3	2	0	0	0
Disulfuro de carbono	118	100	77	64	40
Dietiléter	33	30	24	17	14
Hexano	11	10	6	0	0
Dietilamina	50	45	36	23	12
Tetracloroetano	97	99	71	49	41
Agentes Inorgánicos					
Agua	2	6	2	2	2
H ₂ SO ₄	13.3	54.0	38.7	24.0	10.0
HCl	2.0	2.0	2.7	0.0	0.0
NH ₄ OH	0.0	4.0	6.0	6.0	6.0
KOH	0.0	4.0	2.0	0.0	0.0

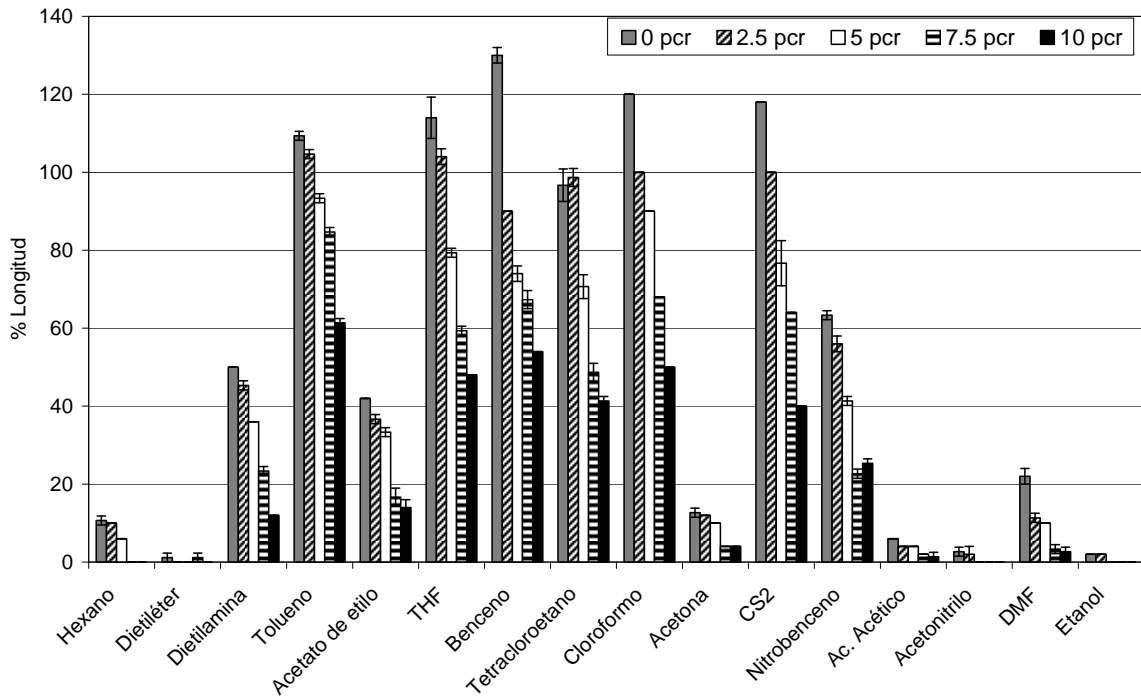


Fig. 6.14 Cambios en la longitud de las muestras hinchadas con disolventes orgánicos.

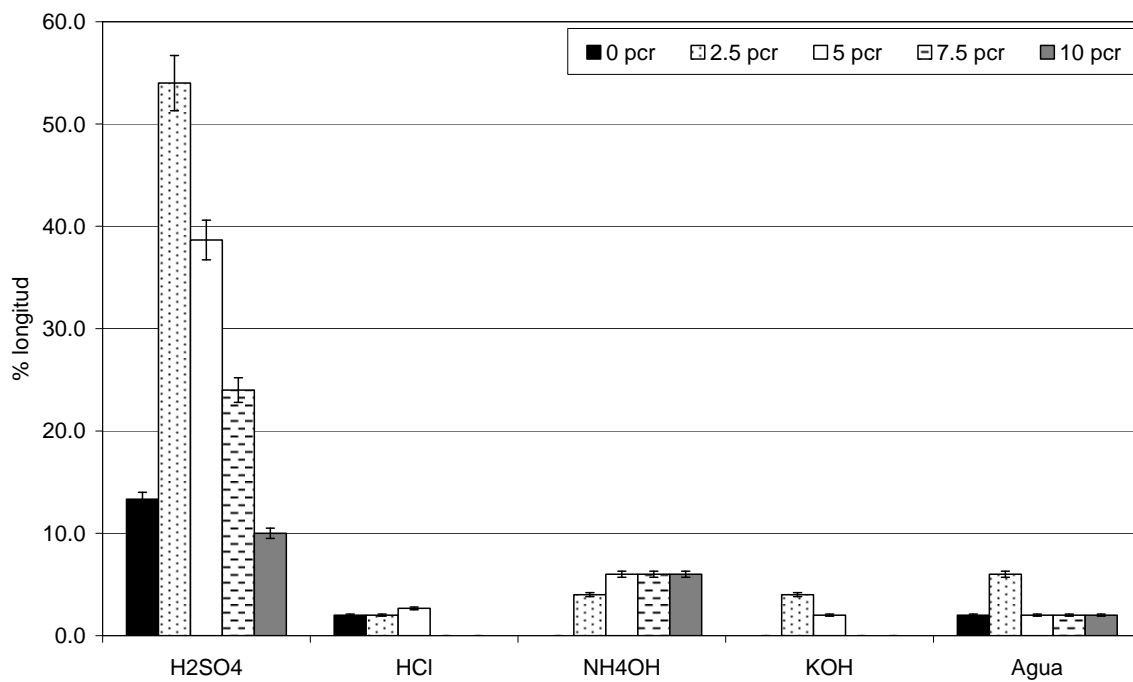


Fig. 6.15 Cambios en la longitud de las muestras hinchadas con disolventes inorgánicos.

Con respecto a los cambio de anchura de las muestras, se observa el mismo patrón de comportamiento con respecto a la longitud, con valor menos marcados (Fig. 6.16, Tabla 6.7). Esto se debe al método que se desarrolla para la norma ASTM-D473. Las muestras se colocan colgadas verticalmente y por tanto la gravedad ejerce una fuerza que las estira aún más durante el hinchamiento, y tiende a reducir la anchura, en contraposición del hinchamiento. Por lo cual, hay más disolventes que no muestran incremento en la anchura.

Para los agentes inorgánicos, los cambios en la anchura (Fig. 6.17) son incluso menores que los cambios en longitud, y el efecto de la gravedad en el cambio de anchura es mucho menor que en el caso de los disolventes orgánicos, ya que los cambios en la longitud son menores. La tendencia con el ácido sulfúrico en los cambio de anchura son las mismas que con la longitud y peso.

Tabla 6.7 % Cambio en anchura muestras hinchadas					
MMT (pcr)	0.0	2.5	5.0	7.5	10.0
Tetrahidrofurano	116	112	85	63	47
Dimetilformaamida	24	12	8	3	7
Tolueno	104	103	95	81	76
Etanol	0	0	0	0	0
Benceno	104	100	85	76	52
Ac. Acetico	4	4	4	0	0
Nitrobenceno	65	56	41	17	20
Acetona	13	12	11	4	4
Acetato de etilo	44	37	28	16	16
Cloroformo	128	99	80	75	52
Acetonitrilo	0	0	0	0	0
Disulfuro de carbono	128	108	96	67	57
Dietileter	36	28	20	15	12
Hexano	12	12	12	0	0
Dietilamina	60	44	36	28	12
Tetracloroetano	104	99	80	59	32
Agentes Inorgánicos					
Agua	0	4	4	0	0

H ₂ SO ₄	9.3	52.0	40.0	25.3	13.3
HCl	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
NH ₄ OH	0.0	0.0	4.0	4.0	4.0
KOH	0.0	4.0	0.0	0.0	0.0

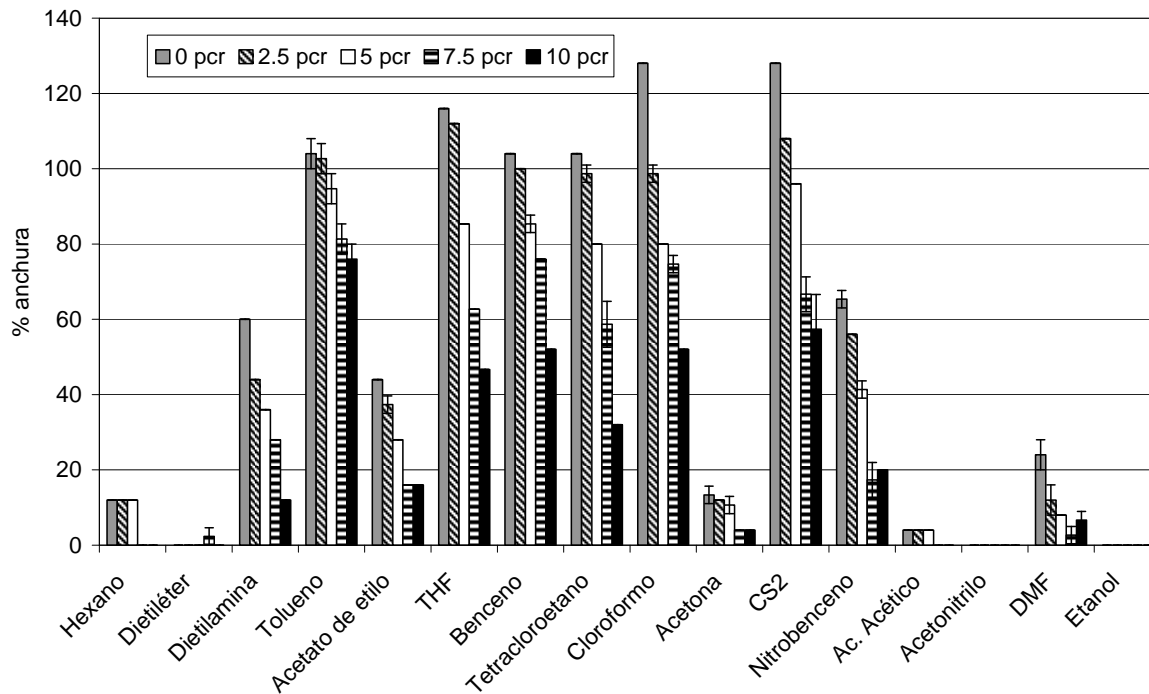


Fig. 6.16 Cambios en la anchura de las muestras hinchadas con disolventes orgánicos.

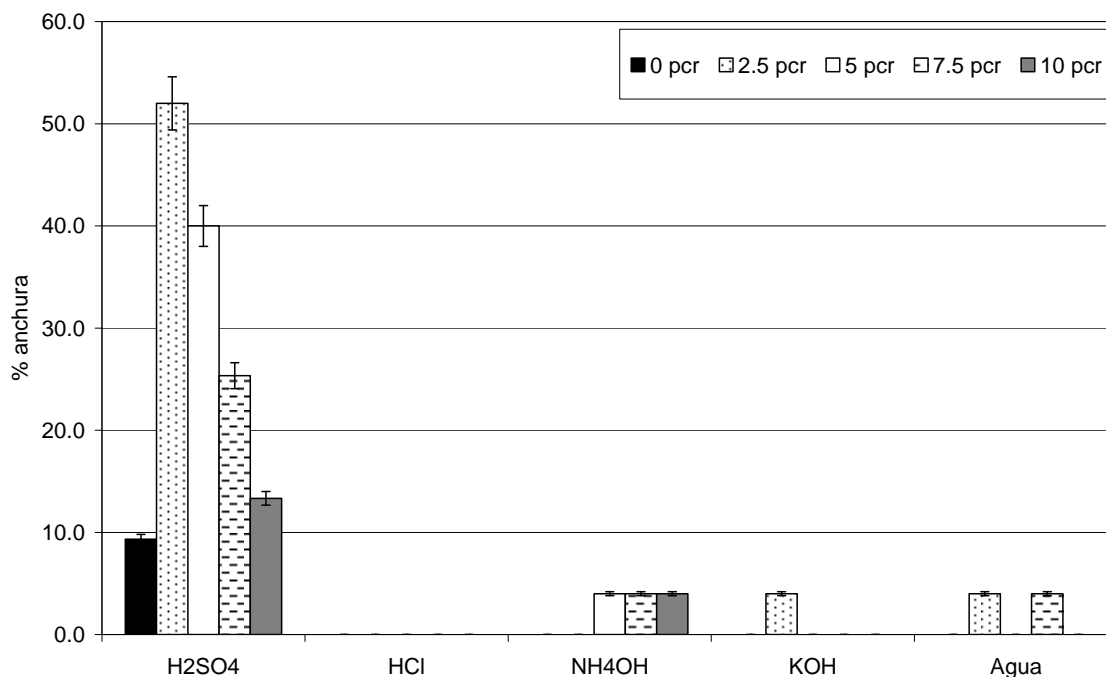


Fig. 6.17 Cambios en la anchura de las muestras hinchadas con disolventes inorgánicos.

La masa extraíble es la masa que ha sido removida de las muestras después de la inmersión en el disolvente, es decir, es la fracción solvatada (podrían ser los aditivos o la fracción de bajo peso molecular). En todos los disolventes orgánicos hay valores positivos, lo cual indica pérdida de masa después de la inmersión (Fig. 6.18, Tabla 6.8). En la mayoría se muestra un comportamiento aproximadamente constante y en tres casos se presenta una mayor pérdida de masa con el aumento de la arcilla (ácido acético, cloroformo y agua).

Un resultado importante se dio con agua (Fig. 6.19), se observa un aumento en la masa extraíble, lo cual indica que la arcilla hidrofílica produce un efecto de segregación de las partículas dispersadas de CR en el agua del látex del nanocompuesto, con lo cual se aumenta la facilidad de desprendimiento de las micropartículas. Por otra parte también reduce la hidrofobicidad y el hinchamiento producido por los disolventes orgánicos. En general el efecto de los agentes inorgánicos produce un aumento en la masa extraíble con la concentración de la

arcilla; con base en este resultado, se puede suponer que la arcilla no está funcionando parcialmente como una barrera, sino que es la afinidad de la MMT con líquidos polares y disoluciones iónicas lo que produce éste efecto. Para el caso del ácido sulfúrico, la masa extraíble se reduce drásticamente, es decir hay una ganancia considerable de la masa, como producto de la degradación del polímero por la adición del sulfato.

Tabla 6.8 % Masa extraíble					
MMT (pcr)	0.0	2.5	5.0	7.5	10.0
Tetrahidrofurano	1.8	2.1	2.2	2.4	0.2
Dimetilformamida	6.4	5.0	0.8	1.4	0.6
Tolueno	1.5	1.5	1.8	1.5	1.2
Etanol	1.5	1.1	1.1	1.3	1.2
Benceno	1.4	0.9	1.5	1.0	1.2
Acido Acético	2.4	2.9	2.8	4.1	5.5
Nitrobenceno	2.8	1.5	1.4	1.2	1.5
Acetona	2.6	1.1	1.0	0.1	0.1
Acetato de etilo	1.0	0.7	0.5	1.3	0.1
Cloroformo	0.9	1.1	0.7	1.4	2.0
Acetonitrilo	0.8	0.7	0.6	0.5	0.2
Disulfuro de carbono	1.5	1.0	1.4	1.1	1.6
Dietileter	1.4	1.2	1.2	1.7	0.2
Hexano	0.5	0.9	0.7	0.3	0.6
Dietilamina	1.2	1.4	1.2	1.4	0.0
Tetracloroetano	0.5	0.1	1.0	0.8	0.7
Agentes Inorgánicos					
Agua	0.1	1.8	3.0	2.7	3.2
H ₂ SO ₄	-3.9	-21.0	-7.4	-5.1	-6.7
HCl	0.2	0.3	0.6	0.4	0.7

NH ₄ OH	0.6	2.0	3.4	4.0	3.8
KOH	0.3	0.9	1.2	1.2	1.3

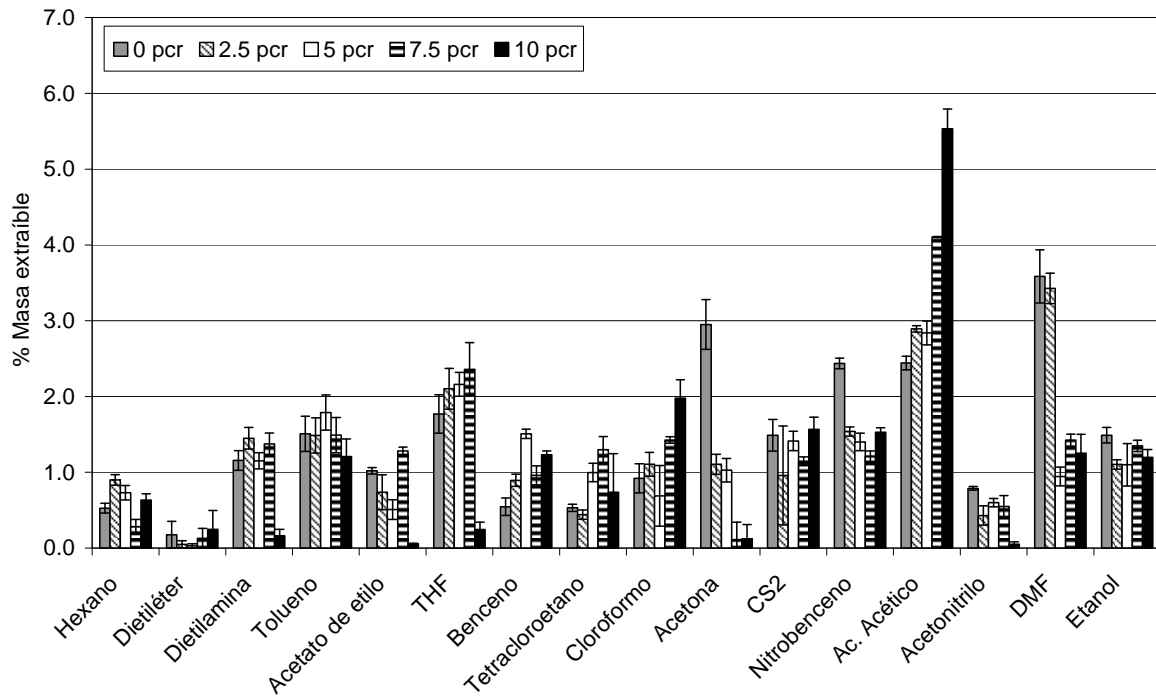


Fig. 6.18 Cambios en la masa extraíble de las muestras (disolventes orgánicos).

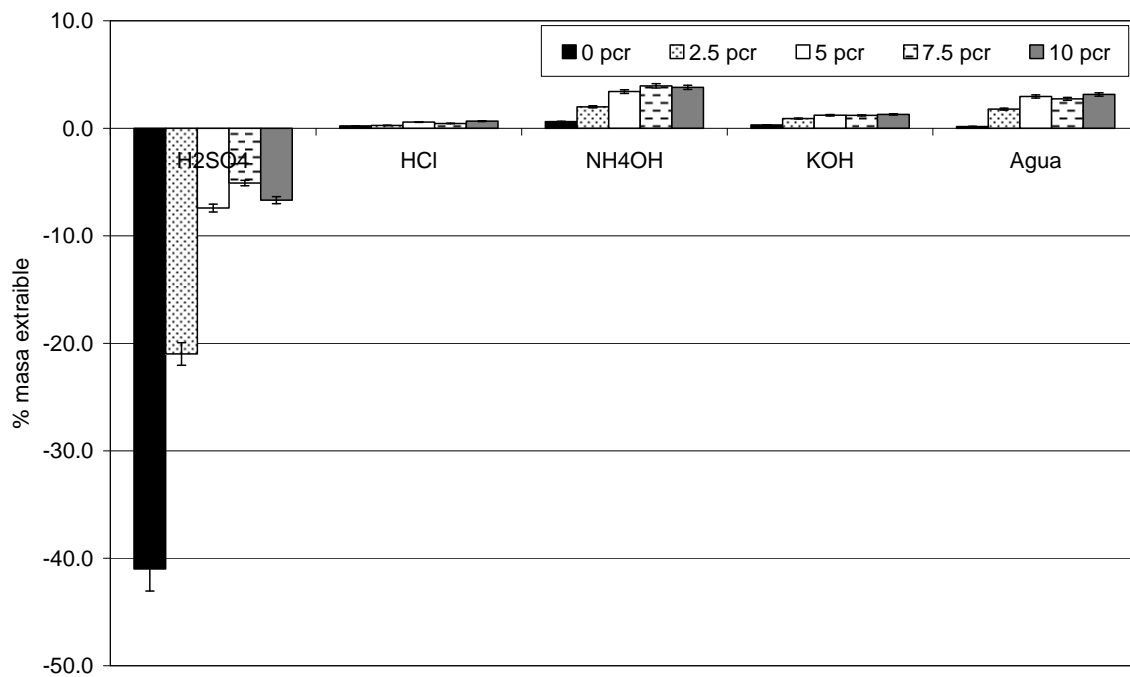


Fig. 6.19 Cambios en la masa extraíble de las muestras (agentes inorgánicos).

Respecto a la dureza shore, se observa su incremento con el aumento de la concentración de MMT en los NC. La mayoría de los disolventes producen el aumento de la dureza (Fig.6.20, Tabla 6.9). Este resultado se debe a la pérdida de masa en la matriz polimérica después de la inmersión, al perder masa entre las interfases, el material se compacta y, por lo tanto, se endurece; pero si el disolvente tiene un punto de ebullición alto y produce un alto hinchamiento se produce el ablandamiento del material (reducción de la dureza) ya que el proceso de sacado no es suficiente para eliminarlo de la matriz polimérica.

La tendencia general con los agentes inorgánicos es similar entre ellos mismos (Fig. 6.21), la dureza varía poco. Esto se debe al alto contenido de agua en cada caso.

Solvente\ MMT	0 pcr	2.5 pcr	5 pcr	7.5 pcr	10 pcr
Sin exponer	50	66	70	80	82
Hexano	51	79	86	86	92
dietiléter	63	77	83	86	90
dietilamina	59	66	82	88	92
Tolueno	58	72	78	82	84
Acetato de etilo	60	80	84	89	90
THF	54	64	74	78	82
Benceno	44	62	68	78	80
tetracloroetano	49	71	77	78	88
cloroformo	56	77	81	86	85
acetona	50	66	76	84	86
Disulfuro de carbono	62	75	82	85	90
Nitrobenceno	50	54	68	66	68
Acido acético	46	72	76	82	84
acetonitrilo	66	72	81	86	91
DMF	60	72	80	86	88

Etanol	52	68	78	82	90
Agentes Inorgánicos					
agua	49	68	75	79	86
H ₂ SO ₄	82	72	82	90	92
HCl	42	62	74	84	84
NH ₄ OH	48	69	77	86	88
KOH	46	69	69	75	78

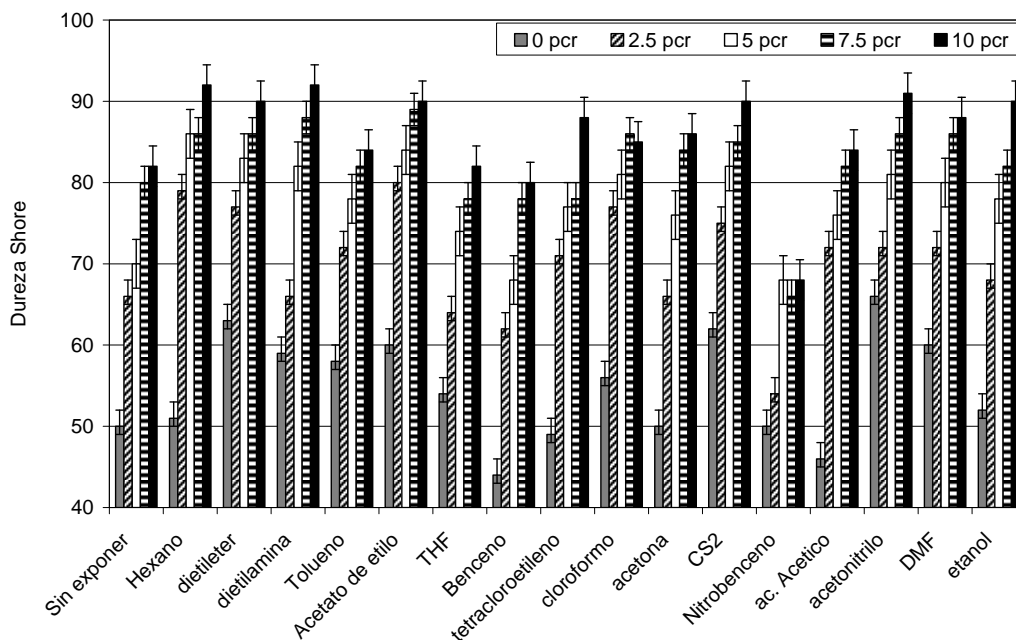


Fig. 6.20 Cambios en la dureza shore de las muestras (disolventes orgánicos).

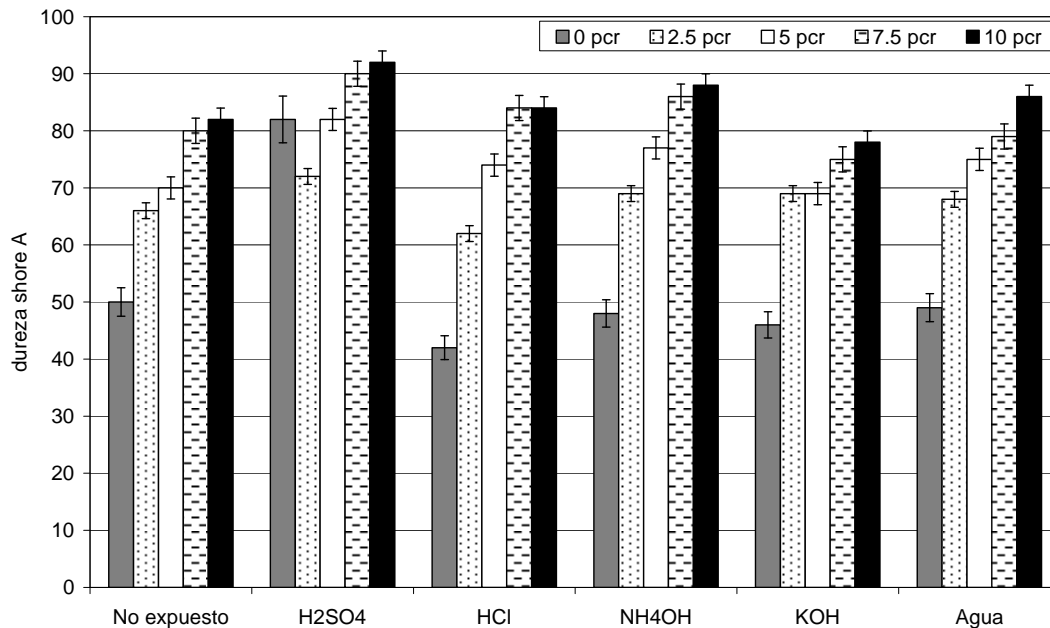


Fig. 6.21 Cambios en la dureza shore de las muestras (agentes inorgánicos).

Con el ácido sulfúrico la tendencia de los cambios de la dureza shore es semejante a la observada con el cambio de las otras propiedades estudiadas en la inmersión en ácido sulfúrico. La arcilla funciona protegiendo el resto del polímero de la reacción del ácido sulfúrico debido al “camino tortuoso” que se produce en el NC y al incrementarse la concentración de MMT aumenta la dureza del material degradado por el ácido, de acuerdo a la misma tendencia del material sin exponer al ácido.

El módulo de Young muestra, en general, un incremento con la concentración de la arcilla. Las curvas de esfuerzo deformación se realizaron mediante tensión. En las curvas del CR y sus NC se observa el aumento del módulo de Young (Fig. 6.22 y tabla 6.10) y la reducción del punto de fluencia; es decir, la exposición a los disolventes hacen que las muestras sean menos resistentes a la tensión, ya que el punto en cual se inicia la deformación plástica se inicia a menores esfuerzos. Esto puede deberse a que no todo el disolvente haya sido retirado del interior de la matriz. El NC de 10 pcr es el que aumenta de manera notoria el módulo de Young.

El ácido clorhídrico, acético y el hidróxido de potasio, muestran la misma tendencia y sus valores son muy semejantes a los módulos de las muestras no expuestas (Fig. 6.23). Es decir tienen efecto despreciable sobre el módulo de Young. El módulo de las muestras expuestas a ácido sulfúrico (aunque en realidad no es comparable con el resto por haber reaccionado químicamente) se aumenta considerablemente debido a la carbonización de la superficie de las muestras. La capa carbonizada se endurece provocando este aumento.

Tabla 6.10 Módulo de Young (MPa) del CR y sus NC					
MMT	0	2.5	5	7.5	10
No expuesto	1.18	2.53	6.96	9.00	16.55
Hexano	2.21	10.20	16.04	17.50	39.35
Dietileter	3.31	5.95	13.21	17.41	39.79
Dietilamina	3.06	5.84	11.85	12.89	25.29
Tolueno	1.06	1.76	2.99	4.33	4.85
Acetato de etilo	3.91	8.25	11.65	14.39	30.38
THF	1.17	2.50	3.86	6.66	20.36
Benceno	1.39	2.13	3.34	6.78	11.96
Cloroformo	6.32	8.92	10.98	12.66	21.86
Acetona	1.12	4.22	9.88	17.92	21.82
Disulfuro de carbono	5.77	7.68	10.85	14.01	25.56
Nitrobenceno	1.04	3.63	6.00	10.44	11.17
Ac. Acetico	1.30	3.56	4.86	14.95	16.54
Acetonitrilo	3.02	8.95	16.29	21.67	50.52
DMF	0.99	2.27	3.15	11.47	16.75
Etanol	1.36	3.64	7.86	15.65	22.10
Disolventes Inorgánicos					
H ₂ SO ₄	13.5	31.5	35.5	44.0	51.9
HCl	1.5	2.3	7.1	11.8	15.3
NH ₄ OH	1.9	4.9	9.2	21.1	61.0
KOH	1.6	3.9	5.0	6.2	21.7

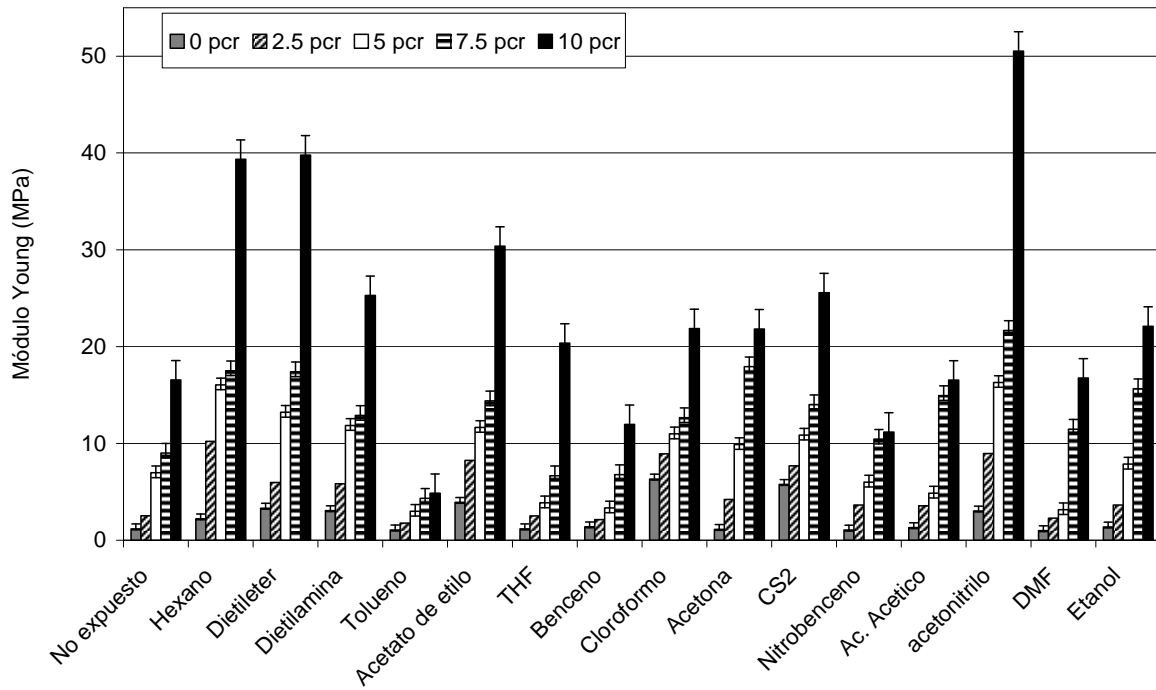


Fig. 6.22 Cambios en el módulo de Young de las muestras (disolventes orgánicos)

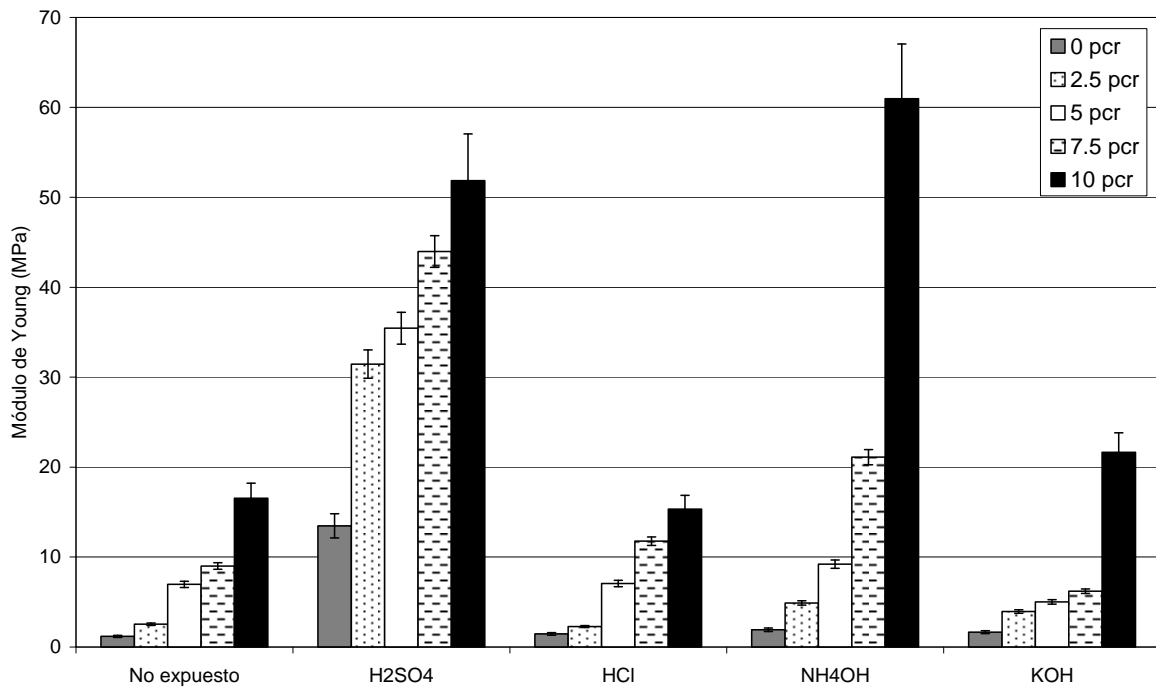


Fig. 6.23 Cambios en el módulo de Young (agentes inorgánicos)

1.4.2. Degradación de NC por ácido sulfúrico.

Para determinar la morfología y la composición de las muestras degradadas con ácido sulfúrico se realizó SEM y EDS. En las figuras 6.24 a 6.28 se muestran las fotografías de SEM provenientes de los electrones secundarios del haz, que se realizaron a las películas degradadas expuestas al ácido sulfúrico. Se observa la formación de 2 fases en las muestras, en la superficie se observa la carbonización y espumado de la película y en el centro se conserva el polímero.

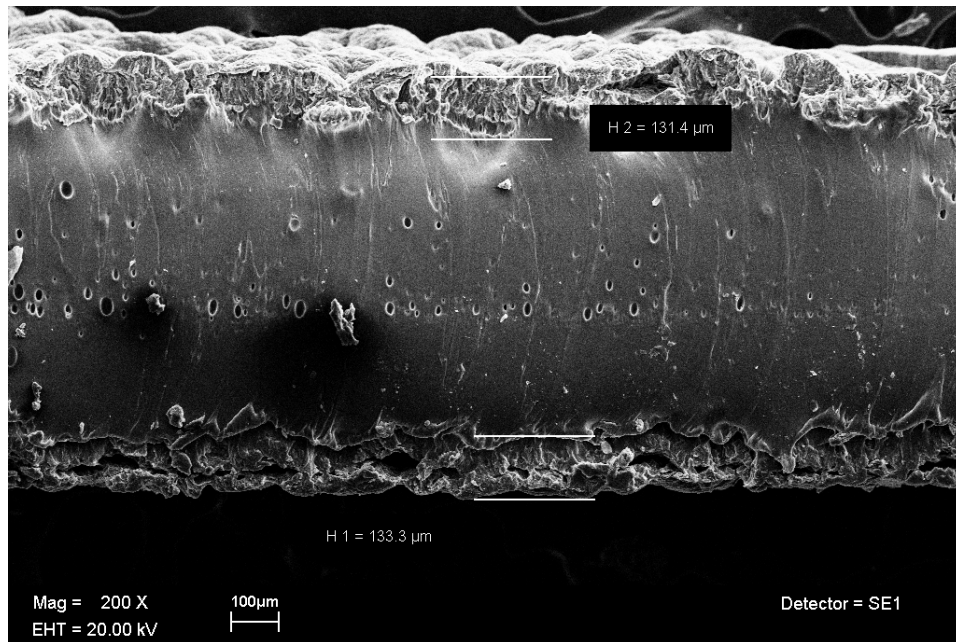


Fig 6.24. Micrografía de electrones secundarios en SEM del CR expuesto a ácido sulfúrico concentrado.

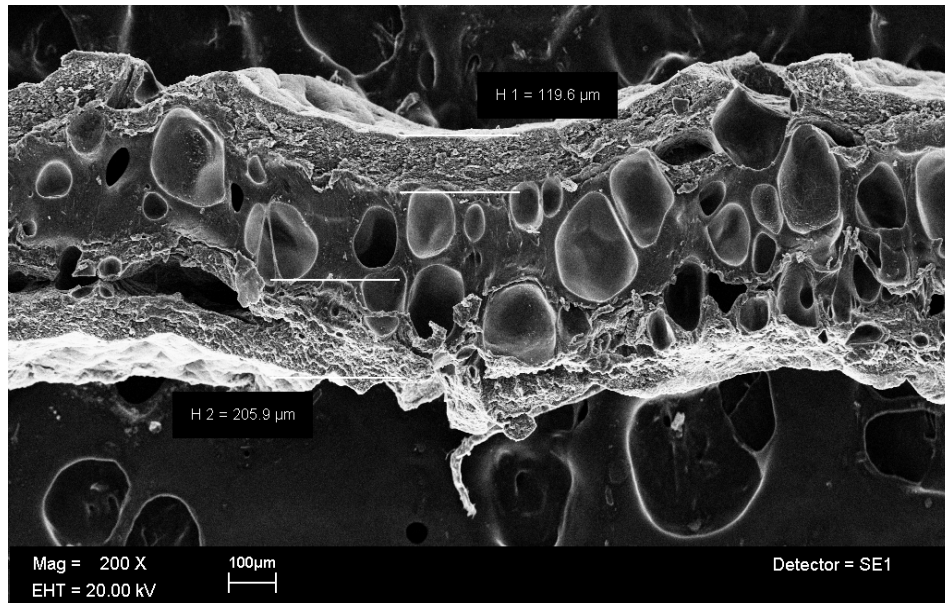


Fig 6.25. Micrografía de electrones secundarios en SEM de nanocompuesto a 2.5 phr expuesto a ácido sulfúrico concentrado.

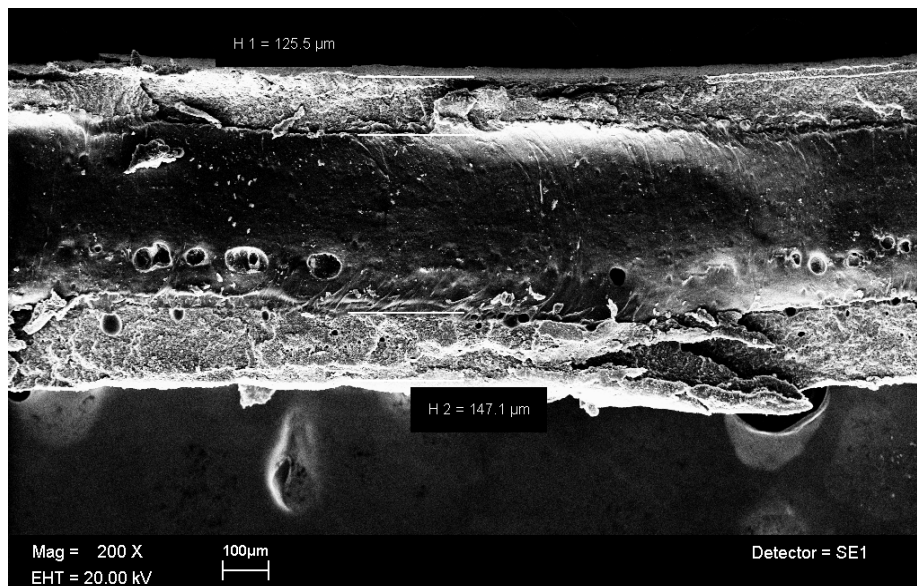


Fig 6.26. Micrografía de electrones secundarios en SEM de nanocompuesto a 5 phr expuesto a ácido sulfúrico concentrado.

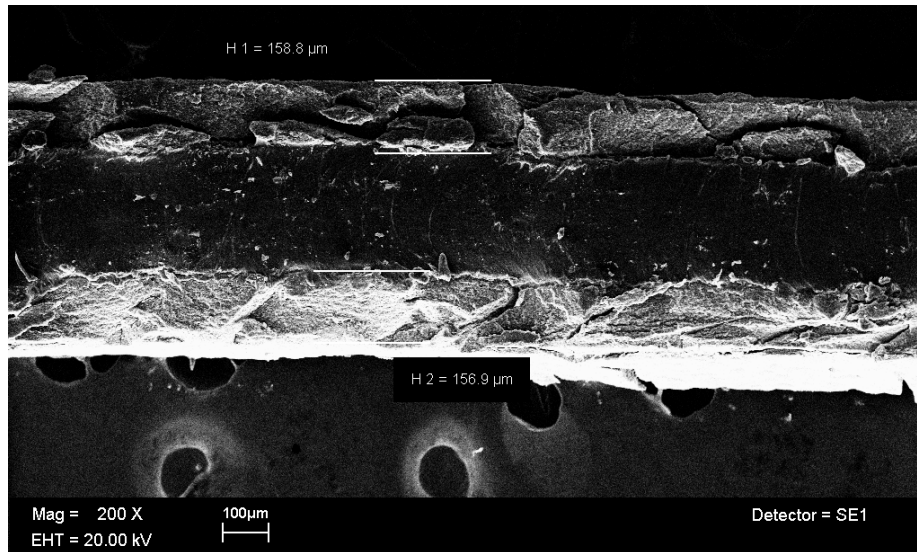


Fig 6.27. Micrografía de electrones secundarios en SEM de nanocompuesto a 7.5 pcr expuesto a ácido sulfúrico concentrado.

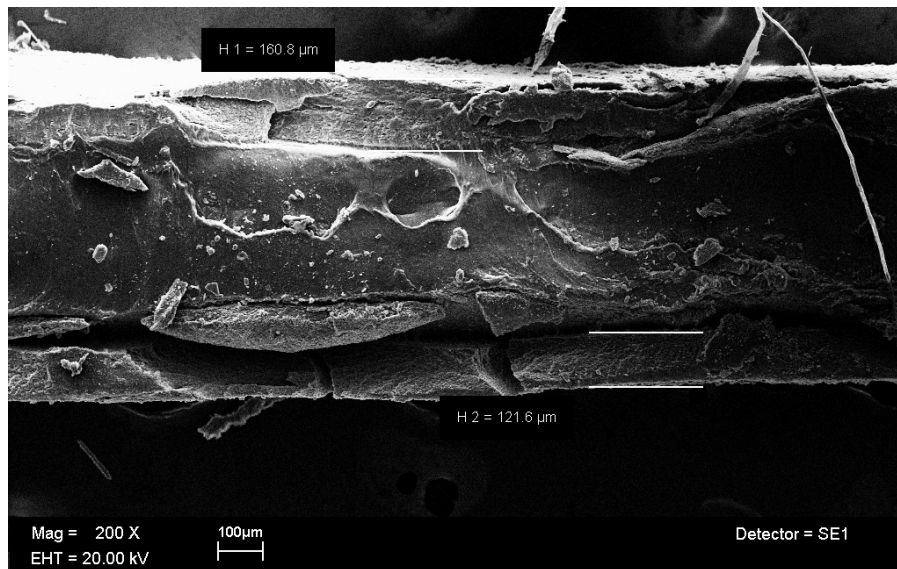


Fig 6.28. Micrografía de electrones secundarios en SEM de nanocompuesto a 10 pcr expuesto a ácido sulfúrico concentrado.

La relación que guardan el grosor de la capa quemada y la concentración de la arcilla sigue el mismo patrón que los cambios de peso, longitud y masa extraíble (Tabla 6.11).

MMT (pcr)	0	2.5	5	7.5	10
Grosor Orilla 1	131	120	126	159	161
Grosor Orilla 2	133	206	147	157	122
Promedio	132	163	136	158	141

El análisis de EDS de las 2 fases que se formaron (carbonizado en el exterior y blanca en el interior) indican variaciones importantes en la cantidad de Cl, O y S (Tabla 6.12 y 6.13). Estos resultados apoyan la adición del ácido sulfúrico en la doble ligadura del polímero, ya que la concentración de azufre aumenta considerablemente al pasar de cero a alrededor de 10, y la sustitución del Cloro (que baja de treinta a cinco por ciento) por el sulfato ácido en la zona carbonizada, y la proporción que guarda con el carbono se reduce.

MMT (pcr)	0	2.5	5	7.5	10
C	66.29	59.48	66.58	53.09	56.07
O	2.98	7.08	5.22	8.06	12.4
S	0	0	0	0	0
Cl	29.03	31.52	25.15	34.16	26.52
K	1.7	0.8	1.14	1.56	0.24
Na	0	0	0	0	0.2
Al	0	0.32	0.51	0.83	1.28
Si	0	0.8	1.4	2.29	3.3

MMT (pcr)	0	2.5	5	7.5	10
C	56.98	44.01	51.82	49.81	48.15
O	26.51	39.98	33.88	32.15	37.62
S	7.8	12.03	7.28	9.74	6.61
Cl	8.25	2.97	4.91	4.91	3.16
Ca	0.47	0	0	0	0
K	0	0	0	0	0.25
Na	0	0	0	0	0.47

Al	0	0	0.6	0.94	1.02
Si	0	1.01	1.51	2.46	2.72

-
- i David D. Jianga, Galina F. et al . Thermal degradation of cross-linked polyisoprene and polychloroprene. *Polymer Degradation and Stability*. 2000; 68 (10): 75-82
- ii Alan F.M. Barton. *Handbook of polymer-liquid interaction parameters and solubility parameter*. CRC Press Inc. EU. 1990.
- iii Nobuhiro Kawasaki, Tsutomu Hashimoto. Quantity of cross-linking units of polychloroprene from swelling data. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. 1973; 11 (3): 671-673
- iv Richard C. Progelhof, James L. Throne. *Polymer engineering principles, properties, processes and tests for design*. ED Hanser Publishers. EU 1993. 918 p.

1. CONCLUSIONES.

Se lograron obtener exitosamente películas exfoliadas de NC de neopreno con montmorillonita a 2.5, 5.0, 7.5 y 10.0 pcr, partiendo de una dispersión de MMT en agua al 5%p/p y látex de CR. Las condiciones de preparación permitieron obtener NC exfoliados con NaMMT. Los NC que normalmente se interpretan como parcialmente intercalados en nuestro caso son debidos al reapilamiento de las laminillas de la arcilla y no a la migración del polímero hacia dentro de la galería de las placas de MMT.

Los estudios de resistencia química (entendido como variación de propiedades físicas) con la metodología de la norma ASTM-D473 mostraron que el CR se mejora al convertirlo en nanocompuesto de MMT sódica. Los resultados permiten concluir que la arcilla ejerce un efecto obstructor a la penetración de disolventes orgánicos. La reducción es mayor con mayores concentraciones de arcilla.

La adición de la MMT al CR aumenta los valores de densidad de entrecruzamiento, dureza, y módulo de Young. En este caso el valor de densidad de entrecruzamiento indica el efecto de las laminillas de arcilla homogéneamente dispersadas en la matriz que emulan el efecto del entrecruzamiento químico obstaculizando la migración hacia el interior de los distintos agentes químicos.

Se determinó el parámetro de solubilidad del CR aplicando la curva de hinchamiento. Con este valor se logró determinar el parámetro de interacción del CR con todos los disolventes orgánicos usados en la curva mediante la Ec. de Hildebrand-Scatchard. El cloroformo es el mejor disolvente para el cálculo de la densidad de entrecruzamiento y del parámetro de interacción de Flory. Esto se debe a que la estructura del cloroformo es semejante al CR, la presencia de cloro en ambos, y al menor tamaño del cloroformo con respecto al tetracloroetano.

Se concluye que la resistencia a la penetración de los disolventes orgánicos y a ácidos y bases no oxidantes del CR se mejoró con la adicción de la arcilla.

El ácido sulfúrico reaccionó fuertemente con el polímero y lo degradó química e intensamente. La degradación se redujo en las concentraciones de arcilla a 7.5 y 10 pcr. Sin embargo la arcilla mostró un efecto estabilizante de la película contra la pérdida de materia degradada por el ácido sulfúrico.

ANEXOS.

A-1. Correlación de permitividades relativas y el momento dipolar de los disolventes con el hinchamiento de las muestras.

La permitividad relativa se define como la razón de la permitividad del disolvente con respecto a la permitividad del vacío. Describe la magnitud de cómo un campo eléctrico se afecta por la presencia de un medio. La permitividad relativa de un disolvente se relaciona con la solubilidad de sustancias iónica y covalentes en distintos disolventes. Se ha reportado que sustancias iónicas se disuelven en disolventes con alta permitividad relativa, en tanto que los covalentes se disuelven mejor en disolventes con bajas permitividades relativas. En el caso del hinchamiento del CR y sus NC, no se observa una relación directa entre el valor de la permitividad relativa de los disolventes (Tabla A.1) con el hinchamiento producido por ellos (Fig. A.1). Tampoco se muestra una relación directa entre el momento dipolar de los disolventes con el hinchamiento del CR y los NC (Fig. A.2).

Disolvente	Permitividad Relativa ⁱ	Momento dipolar (D) ^{101 ii}	MMT (pcr)				
			0	3	5	8	10
Hexano	1.9	0.0	17	17	14	12	10
Benceno	2.3	0.0	690	482	410	429	388
Tetracloroetano	2.3	0.0	778	943	726	551	541
Tolueno	2.4	1.00	577	536	531	519	431
Dietiléter	4.3	1.15	4	2	1	2	2
Cloroformo	4.8	1.15	1065	1030	1002	736	583
Acetato de etilo	6.0	1.80	134	127	125	81	99
Ac. Acético	6.1	1.40	27	15	16	24	13
THF	7.6	1.70	635	597	570	427	405
Acetona	20.7	2.90	39	39	38	34	34
Etanol	24.3	1.68	2	3	3	1	1
Nitrobenceno	34.8	4.02	542	288	303	184	199
DMF	36.7	3.40	60	47	54	40	43
Acetonitrilo	37.5	3.45	6	5	4	4	4
Agua	78.5	1.80	2	18	15	24	33

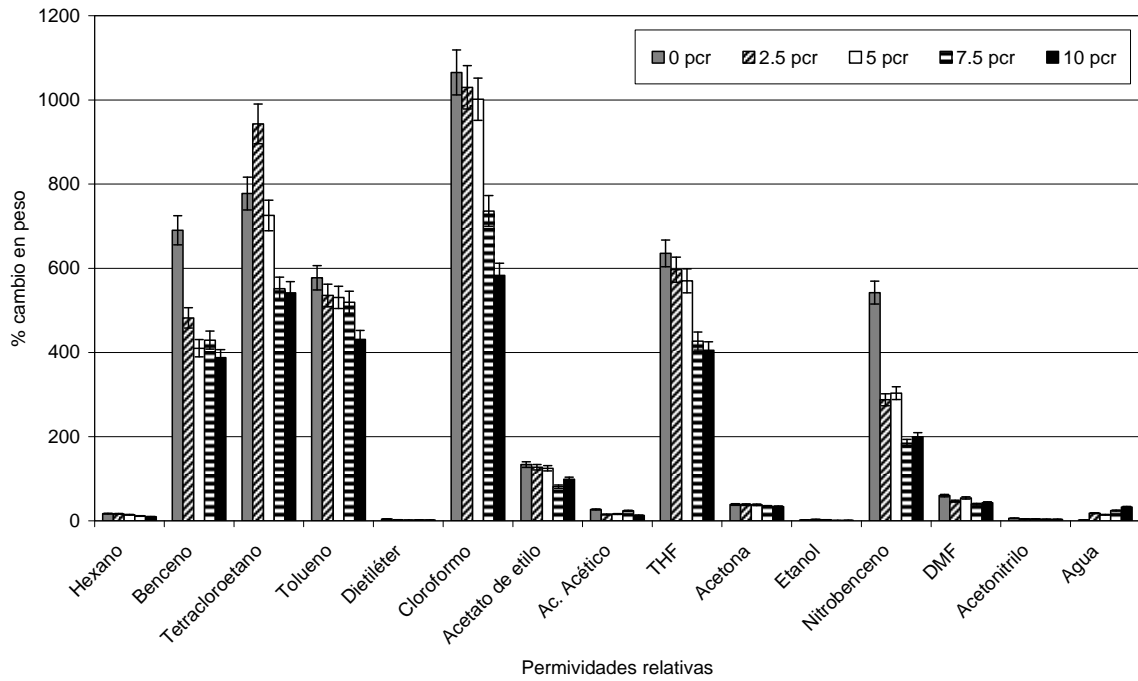


Fig. A.1 Porcentaje de variación del peso de las muestras hinchadas, ordenadas en función de la permitividad relativa de los disolventes

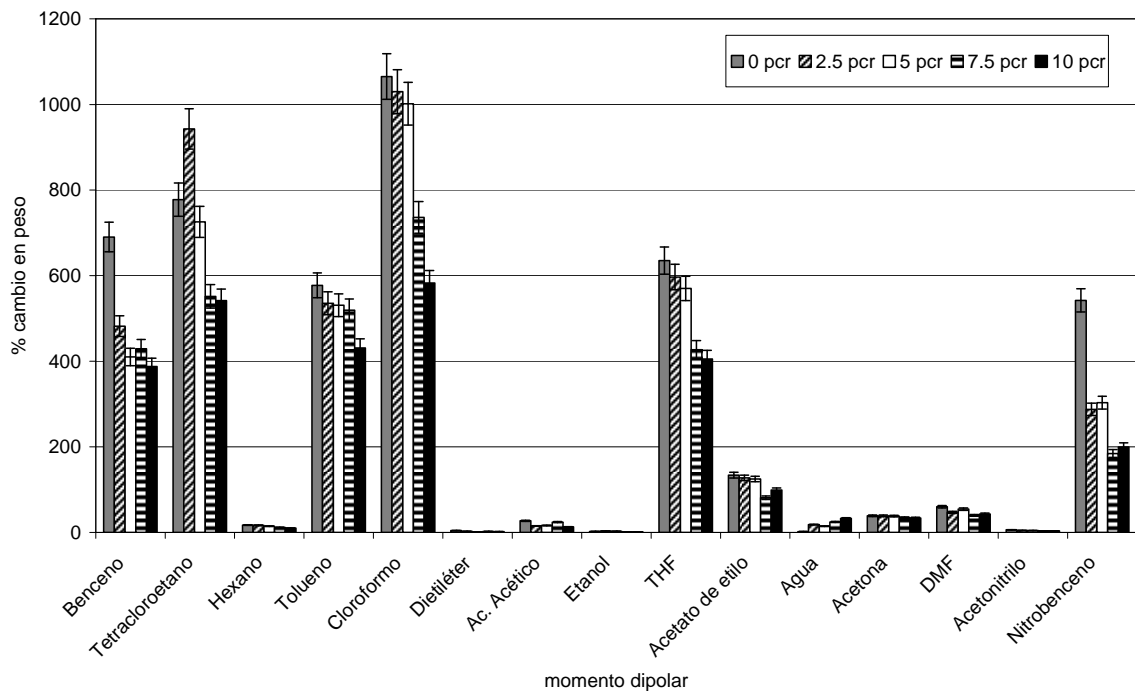


Fig. A.2 Porcentaje de variación del peso de las muestras hinchadas, ordenadas en función del momento dipolar de los disolventes

A-2. Espectroscopía de infrarrojo.

El análisis del espectro de Infrarrojo (Fig. A.3, tabla A.2) muestra las bandas correspondientes a los carbonos alifáticos, el doble enlace C=C, la señal de vibración de C=C se encuentra en un intervalo amplio de 750-540 cm^{-1} . No es posible distinguirla.

Tabla A.2. Señales de IR del CR.		
Grupo funcional	Frecuencias (cm^{-1})	Observaciones
-OH	3308	Vibración de agua
Alquenos	3023	3020 ν C-H
	1660	1640-1680 ν C=C
	1434	1420 tijera δ vinilo
	1000	990 δ C-CH vinilo fuera del plano
	824	840-800 δ C-H fuera del plano
	667	730-650 δ C-H fuera del plano, cis.
Alcanos	2928	2925 ν -CH ₂ - asimétrico
	2856	2850 ν -CH ₂ - simétrico

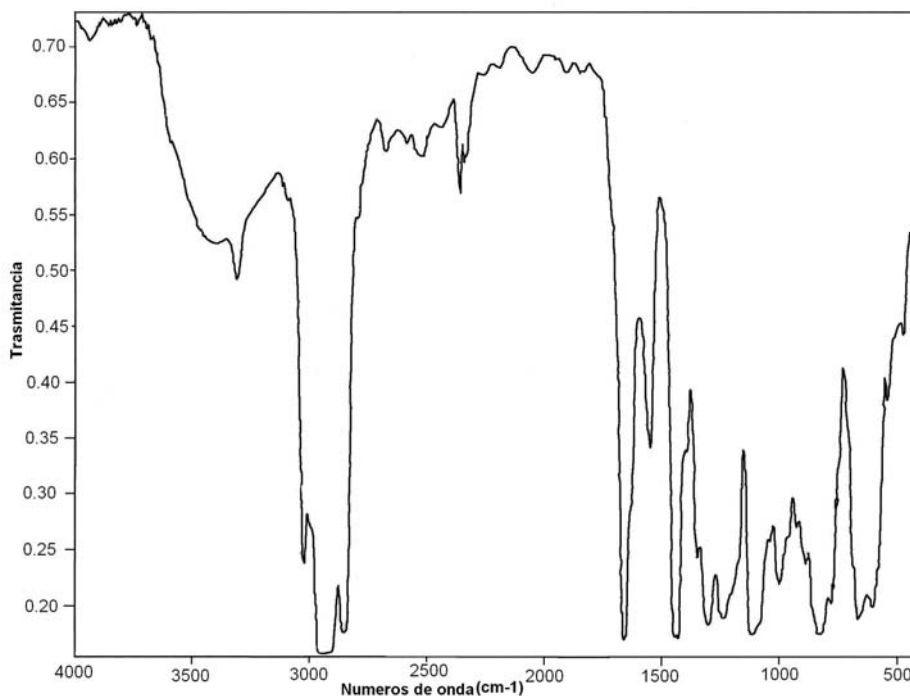


Fig. A.3. Espectro de infrarrojo del CR

A-3. Análisis de rayos X de la MMT.

En la Tabla A.3 se encuentran tabulados los picos característicos del difractograma de polvos de Rayos X (XRD) de la MMT (Fig. A.4).

Tabla A.3: Picos característicos de la MMT.						
Base de datos DPRD					Experimental	
Ángulo 2θ (°)	Espaciamiento Angstrom	h	k	l	Ángulo 2θ (°)	Espaciamiento Angstrom
7.4	11.9	0	0	1	7.3	12.1
14.8	5.9	0	0	2	14.2	6.2
19.7	4.5	1	1	0	19.9	4.4
30.0	2.9	-1	1	3	26.2	3.1
34.7	2.5	-1	0	4	28.3	2.7
40.2	2.2	-1	2	4	34.8	2.5
54.0	1.6	-1	4	4	35.3	2.5
62.3	1.4	0	6	1	36.9	2.4
					40.3	2.2
					54.2	1.6
					61.9	1.4

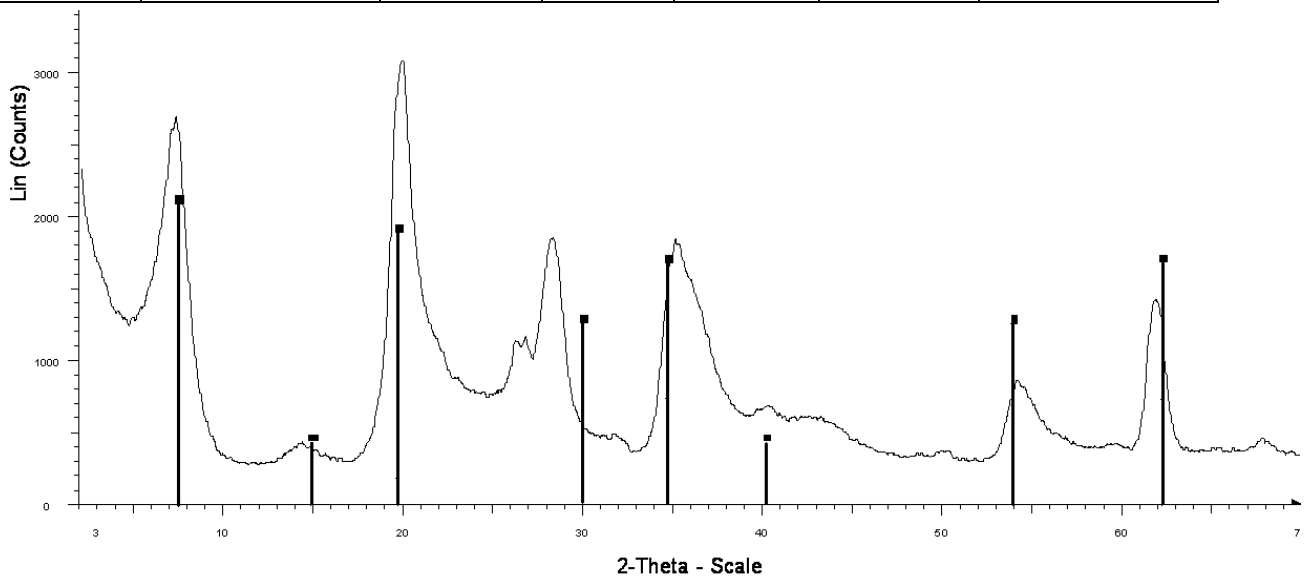


Fig. A.4. Difractograma de polvos de Rayos X de la MMT.

El pico correspondiente al ángulo 2θ de 7.3° es el plano (0,0,1) y representa el espaciamiento interlamilar de esta arcilla (12.1 \AA).

A-4. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

La Calorimetría Diferencial de Barrido (Fig. A.5) muestra que la temperatura de Transición Vítrea (T_g) del CR y sus NC permanece prácticamente constante en -40°C , sin embargo, se muestra un ligero aumento de la capacidad calorífica a la vez que aumenta la concentración de MMT. Este comportamiento puede deberse a que las interacciones entre la arcilla (fuerzas intermoleculares) producido por la arcilla son débiles y no modifican la temperatura de transición vítrea. El comportamiento de las películas son diferentes a los obtenidos por V.P. Privalko *et al.*ⁱⁱⁱ, que determinó la $T_g = 243 \text{ K}$ (-30°C), ya que usó CR tipo-mercaptano de Bayer para preparar NC con MMT modificada con octadecil-dimetil-amina.

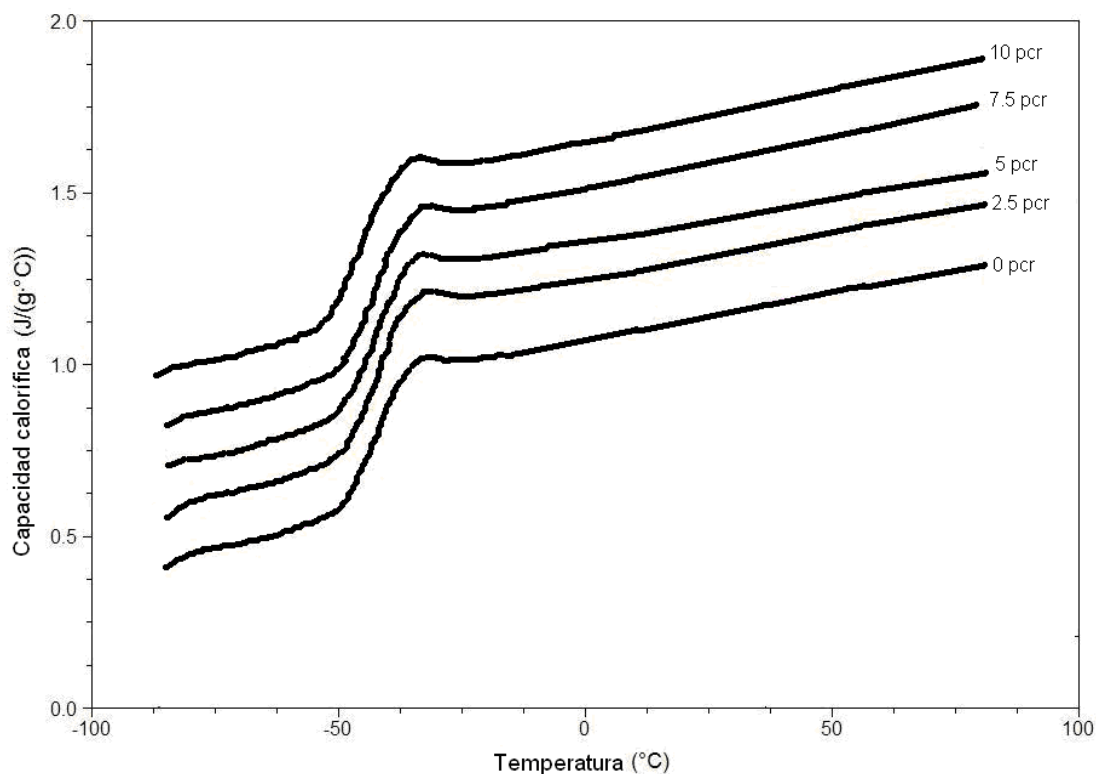


Fig. A.5. DSC del CR y sus NC con MMT

A-5. Técnicas de caracterización de nanocompuestos.

A.5.1 Difracción de rayos X.

La difracción de rayos X permite detectar la presencia de materiales cristalinos y determinar características estructurales. La morfología de los nanocompuestos preparados con montmorillonita (intercalado o exfoliado) se determina mediante el monitoreo de la posición de las reflexiones basales en el plano (0,0,1) alrededor de $2\theta=7^\circ$ de las capas de la arcilla. En el caso de exfoliación de las plaquetas de la arcilla en la matriz polimérica, resulta la desaparición del pico de difracción de las plaquetas del plano (0,0,1). En el caso de la intercalación, la separación finita de las placas produce el desplazamiento del pico de difracción del plano (0,0,1) a ángulos menores del original, lo cual se debe al incremento del espaciamiento interlaminar.

A.5.2 Microscopía electrónica de Transmisión.

La Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) es la microscopía más usada e importante porque permite determinar el tamaño medio de las láminas y la distribución de las mismas (si éstas están separadas de los aglomerados). Muestra imágenes en “tiempo real” de las muestras al ser atravesadas por un haz de electrones. La resolución del microscopio electrónico de transmisión permite ver claramente la distribución de las placas dentro de la matriz polimérica.

A.5.3 Caracterización de propiedades térmicas.

Para la caracterización térmica de un elastómero y sus NC se usa la calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés “Differential Scanning

Calorimetry”) y el análisis termogravimétrico (ATG o TGA por sus siglas en inglés de “Thermogravimetric Analysis”).

- La calorimetría diferencial de barrido se usa para analizar las transiciones térmicas de un polímero debidas al cambio de temperatura: la temperatura de fusión, cristalización y la transición vítrea del polímero. También se puede determinar su capacidad calorífica y su porcentaje de cristalinidad ^{iv}.
- El análisis termogravimétrico monitorea el cambio de masa de la muestra con respecto a la temperatura y se puede determinar el porcentaje de material volátil, el inicio de la temperatura de degradación térmica, porcentaje de residuos, entre otros.

A.5.4 Caracterización de propiedades mecánicas.

Las principales propiedades mecánicas que se han estudiado con más frecuencia son: el módulo de Young, la resistencia a la ruptura y la dureza.

*El análisis dinámico-mecánico (DMA, por sus siglas en inglés “Dynamic Mechanical Analysis”) se define como la aplicación de una fuerza oscilante sobre un material para analizar su respuesta a esa fuerza. A la fuerza que se aplica se le denomina *esfuerzo* y el cambio en las dimensiones que se produce se denomina *deformación*. Con el DMA también se puede obtener la curva de esfuerzo-deformación en prueba de tensión estática o dinámica del material y determinar el Módulo de Young (el módulo de Young es la pendiente de la curva en la zona elástica). También se puede determinar el punto de cedencia (punto en el cual el cambio del esfuerzo con respecto a la deformación es cero), la elongación última o de ruptura y el esfuerzo de ruptura.*

La dureza se define como la resistencia que muestra un material a la penetración de una punta de geometría determinada (denominada *indentador*) sobre su superficie^v. En un material elastomérico se determina mediante el **durómetro**

Shore. La dureza de un elastómero se clasifica dependiendo de su valor, de menor a mayor, en subtipos A, B, C o D. La dureza shore excluye los efectos de recuperación elástica del elastómero, ya que sólo mide la penetración del indentador.

A.5.5 Determinación de la densidad de entrecruzamiento.

Para caracterizar un elastómero puede realizarse la evaluación de la magnitud de sus enlaces cruzados. Para hacerlo se define la propiedad denominada “*densidad de entrecruzamiento*” (v_x), que es el número de moles de nodos o de enlaces cruzados que unen las cadenas por unidad de volumen. También se suele usar el peso molecular promedio de las cadenas entre enlaces cruzados que las unen (M_c).

$$v_x = \frac{n_e}{V} = \frac{\rho_p}{M_c} \quad (1)$$

Donde n_e es el número de enlaces cruzados de las cadenas y ρ_p es la densidad del polímero. Existen varios métodos para estimar la densidad de entrecruzamiento^{vi}, uno de los más importantes es el método del hinchamiento en disolventes.

En el método del hinchamiento se coloca una muestra del polímero en un disolvente absorbe una porción del disolvente y subsecuentemente se hincha. En el polímero hinchado compiten dos fuerzas: la energía libre de mezclado (que provoca que el disolvente penetre y trate de disolver al polímero) y la resistencia elástica (la fuerza reactiva que presentan las cadenas de la red del polímero entrecruzado en oposición a la deformación producida por el hinchamiento). El equilibrio se alcanza cuando estas dos fuerzas se igualan^{vii} y por lo tanto la variación de potencial químico es cero. La energía libre de mezclado para este sistema se describe en función del número de moléculas del disolvente (n_1), las

fracciones volumen del disolvente y del polímero (v_1 y v_2 respectivamente), el volumen molar del disolvente (ϕ_1) y del parámetro de interacción de Flory (χ_1). En el equilibrio, la densidad de entrecruzamiento se determina con la ecuación de Flory^{viii}:

$$v_x = \frac{\rho_p}{M_c} = - \frac{\ln(1-v_2) + v_2 + \chi_1 v_2^2}{\phi_1 \left(v_2^{3/2} - \frac{v_2}{2} \right)} \quad (2)$$

El *parámetro de Interacción* (χ_1) representa todas las interacciones de dispersión entre el polímero y el disolvente, no considera fuerzas de atracción de tipo iónico, ni puentes de hidrógeno y es adimensional. Se han reportado parámetros de interacción de Flory de diferentes tipos de CR con varios disolventes^{ix, x}. En caso de no contarse con este parámetro, se puede determinar experimentalmente^{xi, xii}. El parámetro de interacción (χ_1) es función de la temperatura^{xiii} y de la fracción volumen^{xiv} del polímero en estado hinchado. Se compone de dos contribuciones, una entálpica y otra entrópica. La entálpica se opone a la disolución, en tanto que la entrópica la favorece. De las teorías de Hildebrand-Scatchard y de Flory se obtienen las componentes^{xv}:

$$\chi = \frac{V}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 + 0.34 \quad (4)$$

Donde δ_1 y δ_2 son los parámetros de solubilidad del disolvente y del polímero respectivamente. El parámetro de solubilidad δ_1 se calcula como:

$$\delta_1 = \sqrt{EC} = \left(\frac{\Delta H_{vap} - RT}{V} \right)^{1/2} \quad (5)$$

Donde EC es la energía cohesiva, ΔH_{vap} es la entalpía de vaporización, V es el volumen molar del disolvente a la temperatura (T) y R es la constante del gas ideal

que tiene unidades de $\text{Pa}^{1/2}$. La energía cohesiva se entiende como la energía que mantiene unidas las moléculas de una sustancia.

Para determinar experimentalmente el parámetro de interacción se obtiene la curva de hinchamiento: se colocan muestras del polímero en distintos disolventes de diferente parámetro de solubilidad (δ_1); después se grafican los valores de hinchamiento (peso o dimensiones) con respecto a δ_1 , donde se obtenga el máximo de la curva, de ésta gráfica, se obtiene el parámetro de solubilidad del polímero (δ_2). Los valores del parámetro de solubilidad de algunos tipos de CR ya se encuentran reportados^{xvi}, ^{xvii}, ^{xviii}.

-
- i Allan F. Barton. Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters. Ed CRC. Florida, 1983. 594 pp.
- ii Christian Reichardt. Solvents and solvent effect in organic chemistry. 2a ed. Ed John Wiley. New York 1988. 534 pp.
- iii V.P. Privalko, S.M. Ponomarenko, E.G. Privalko, F. Schon, W. Gronski. Thermoelasticity and stress relaxation behavior of polychloroprene/organoclay nanocomposites. European Polymer Journal. 2005; 41 (8): 3042–3050
- iv J. A. de Saja Sáez, María Luz Rodríguez Méndez, Miguel Ángel Rodríguez Pérez. Materiales. Estructura, propiedades y aplicaciones. Cengage Learning Editores. España 2005. 400 p.
- v Charles A Harper. Plastics Materials and Processes a Concise Encyclopedia. ED Wiley and Sons Pub. USA. 2003. 951p.
- vi Gennadii Efremovich Zaikov, Yu. B. Monakov, Alfonso Jimenez, Iu. B. Monakov. Trends in Molecular and High Molecular Science. Nova Publishers. EU 2004. 327 p.
- vii Swelling Measurements of Crosslinked Polymers. Cambridge Polymer Group Inc.
- viii M. Amin, G. M. Nasr, G. Attia, A. S. Goma. Determination of the crosslink density of conductive ternary rubber vulcanizates by solvent penetration. Materials Letters. 1996; 28 (1-3): 207-213
- ix Nobuhiro Kawasaki, Tsutomu Hashimoto. Quantity of cross-linking units of polychloroprene from swelling data. Journal of Polymer Science. Polymer Chemistry Edition. 1973; 15 (11): 671-673
- x Handbook of polymer-liquid interaction parameters and solubility parameters. ED Allan F.M. Barton. EU. 1990
- xi Arturo Horta, M. Alejandra Pastoriza. The interaction parameter of crosslinked networks and star polymers. European Polymer Journal. 2005; 41 (12): 2793–2802
- xii Rabek, J.F. Experimental methods in polymer chemistry. John Wiley and Sons Pub. EU 1980.
- xiii J. E. G. Lipson, J. E. Guillet. Studies of polar and nonpolar probes in the determination of infinite-dilution solubility parameters. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition. 1981; 19 (8): 1199-1209.
- xiv Hergenrother, William L.; Ashley S. Use of χ as a function of volume fraction of rubber to determine crosslink density by swelling. Rubber Chemistry and Technology. 2003; 76 (4): 832-845.
- xv Martha L. Cecopieri, Joaquín Palacios. Cálculo teórico y experimental del parámetro termodinámico de interacción de Flory del poli(adipato de etileno). Journal of the Mexican Chemical Society. 2001; 45 (1): 82-88.
- xvi Seymour, Raymond. Introducción a la química de los polímeros. ED Reverté. España 1998. 706 p.
- xvii Alfred Rudin. Polymer science and engineering. 2a. ed. Ed Academic Press. EU 1999. 509 p.
- xviii Richard C. Progelhof, James L. Throne. Polymer engineering principles, properties, processes and tests for design. ED Hanser Publishers. EU 1993. 918 p

REFERENCIAS.

- 1 L S Schadler; L C Brinson; W G Sawyer. Polymer Nanocomposites: A Small Part of the Story. JOM. 2007; 59 (3): 53-60
- 1 R Sengupta; S Chakraborty; S Bandyopadhyay; S Dasgupta; R Mukhopadhyay. A Short Review on Rubber/Clay Nanocomposites With Emphasis on Mechanical Properties. Polymer Engineering and Science. 2007; 47 (11) 1956-1974
- 1 Thomas E. Twardowski. Introduction to Nanocomposite Materials. Properties, processing and characterization. Ed Destech Pub. Pennsylvania, 2007. 567 pp.
- 1 K. Sedlackova, T. Ujvari, R. Grasina, P. Lobotka, I. Bertoti, G. Radnoczi. C-Ti nanocomposite thin films: Structure, mechanical and electrical properties. Vacuum. 2008; 82 () 214-216
- 1 Takeshi Sasaki, Yoshiki Shimizu, Naoto Koshizaki. Preparation of metal oxide-based nanomaterials using nanosecond pulsed laser ablation in liquids. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2006; 182 (3) 335-341
- 1 Thierry Gloriant. Microhardness and abrasive wear resistance of metallic glasses and nanostructured composite materials. Journal of Non-Crystalline Solids. 2003; 316 (1): 96-103
- 1 Martin Sternitzke. Structural ceramic nanocomposites. Journal of the European Ceramic Society. 1997; 17 (9): 1061-1082
- 1 Ilmars Zalite, Natalja Zilinska, Gottfried Kladler. SiAlON ceramics from nanopowders. Journal of the European Ceramic Society. 2008;28 (5): 901-905
- 1 R G J C Heijkants; L F Batenburg. Next Generation Polymer Nanocomposites. Medical Device Technology. 2006; 17 (7): 10-12
- 1 Ming-Hai Qu, Yu-Zhong Wang, Chuan Wang, Xin-Guo Ge, De-Yi Wang, Qian Zhou. A novel method for preparing poly(ethylene terephthalate)/BaSO₄ nanocomposites. European Polymer Journal 41 (2005) 2569-2574
- 1 K.H. Wu, T.H. Ting, G.P. Wang, W.D. Ho, C.C. Shih. Effect of carbon black content on electrical and microwave absorbing properties of polyaniline/carbon black nanocomposites. Polymer Degradation and Stability. 2008; 93 (2); 483-488
- 1 Attapulgita. Material Safety Data Sheet. Haleco. 2002.
- 1 Lilli Manolis Sherman. Carbon Nanotubes: Lots of Potential-If the Price is Right. Plastics Technology. 2007; 53 (7): 68-73
- 1 Peter Mapleston. Carbon Nanotubes: Today's Future Technology? Plastics Engineering. 2007; 63 (5) 20-24
- 1 Sepiolote Fact sheet. The European Specialty Minerals Association.
- 1 Suprakas Sinha Ray, Masami Okamoto. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. Prog. Polym. Sci. 28 (2003) 1539-1641..
- 1 Xiaodong Li. Nanoscale Structural and Mechanical Characterization of Natural Nanocomposites: seashells. JOM. 2007; 57 (3): 71-74
- 1 Yang Zhong; Dustin Janes, et al . Mechanical and Oxygen Barrier Properties of Organoclay-Polyethylene Nanocomposite films. Polymer Engineering and Science. 2007; 47 (7): 1101-1107
- 1 M. Modesti, S. Besco, A. Lorenzetti, V. Causin, C. Marega, J.W. Gilman, D.M. Fox, P.C. Trulove, H.C. De Long, M. Zammarano. ABS/clay nanocomposites obtained by a solution technique: Influence of clay organic modifiers. Polymer Degradation and Stability. 2007; 92 (12): 2206-2213
- 1 Jinguo Zhang, Charles A. Wilkie. Preparation and flammability properties of polyethylene-clay nanocomposites. Polymer Degradation and Stability. 2003; 80 (1): 163-169
- 1 Tong Hui Zhou, Wen Hong Ruan, Jing Lei Yang, Min Zhi Rong, Ming Qiu Zhang, Zhong Zhang. A novel route for improving creep resistance of polymers using nanoparticles. Composites Science and Technology. 2007; 67 (11): 2297-2302
- 1 Ming Lu, Weihua Zhou, Kancheng Mai. Effect of nano-CaCO₃ on polymorphic behavior in syndiotactic polystyrene for non-isothermal crystallization. Polymer. 2006;47 (5): 1661-1666
- 1 Antonio Sánchez-Solís, Andrés García-Rejón†, M. R. Estrada, Antonio Martínez-Richa‡, G. Sánchez and Octavio Manero*. Properties of Poly(EthyleneTerephthalate)-Poly(Ethylene Naphthalene-2,6 - dicarboxilate) blends with montmorillonite clay. Polymer International, vol 54,1669-1672, 2005,
- 1 A. Sánchez-Solís, I Romero Ibarra, M.R. Estrada, F. Calderas, O. Manero. Mechanical and rheological studies on polyethylene terephthalate-montmorillonite nanocomposites. Polymer Engineering and Science. 2004; 44 (6): 1094-1102

- 1 Yiqing Wang, Huifeng Zhang, Youping Wu, Jun Yang, Liqun Zhang. Preparation and properties of natural rubber/rectorite nanocomposites. *European Polymer Journal*. 2005; 41 (11): 2776–2783
- 1 Meng-Heng Yeh, Weng-Sing Hwang, Lin-Ri Cheng. Microstructure and mechanical properties of neoprene–montmorillonite nanocomposites. *Applied Surface Science*. 2007; 253 (10): 4777–4781
- 1 M. Knite, V. Tupureina, A. Fuith, J. Zavickis, V. Teteris. Polyisoprene—multi-wall carbon nanotube composites for sensing strain. *Materials Science and Engineering: C*. 2007;27 (5): 1125-1128
- 1 Scott Matteucci, Victor A. Kusuma, Steve Swinnea, Benny D. Freeman. Gas permeability, solubility and diffusivity in 1,2-polybutadiene containing brookite nanoparticles. *Polymer*. 2008; 49 (3, 4): 757-773
- 1 Zhenjun Zhang, Lina Zhang, Yang Li, Hongde Xu. New fabricate of styrene–butadiene rubber/montmorillonite nanocomposites by anionic polymerization. *Polymer*. 2005; 46 (1, 6): 129-136
- 1 Jae Woo Chung, Seok Jong Han, Seung-Yeop Kwak. Dynamic viscoelastic behavior and molecular mobility of acrylonitrile–butadiene copolymer nanocomposites with various organoclay loadings. *Composites Science and Technology*. 2008; 68 (6): 1555-1561
- 1 W R Caseri. Nanocomposites of polymers and inorganic particles: preparation, structure and properties. *Materials Science and Technology*. 2006; 22 (7): 807-817
- 1 T.J. Pinnavaria, G.W. Beall. *Polymer Clay nanocomposites*. Ed John Wiley and Sons. New York 2001. 520pp.
- 1 Ocelli, M.L., Drake, B., S.A. Gould. Characterization of pillared montmorillonites with the atomic force microscope (AFM). *Journal of Catalysis*. 2003; 142 (3): 337-348
- 1 Neung Hyun Kim, Sanjay V. Malhotra. Modification of cationic nanoclays with ionic liquids. *Microporous and Mesoporous Materials* 96 (2006) 29–35
- 1 W R Caseri. Nanocomposites of polymers and inorganic particles: preparation, structure and properties. *Materials Science and Technology*. 2006; 22 (7): 807-817
- 1 Varghese, Siby. Rubber nanocomposites via solution and melt intercalation. *Rubber World*. 2004; 230 (1): 32-38
- 1 Yurong Lianga, Yiqing Wang, Youping Wu, Yonglai Lub, Huifeng Zhanga, Liqun Zhanga, Preparation and properties of isobutylene–isoprene rubber (IIR)/clay previous nanocomposites. *Polymer Testing*. 2005; 24 (1): 12-17
- 1 You-Ping Wu, Yi-Qing Wang, Hui-Feng Zhang, Yi-Zhong Wang, Ding-Sheng Yu, Li-Qun Zhang, Jun Yang . Rubber–pristine clay nanocomposites prepared by co-coagulating rubber latex and clay aqueous suspension. *Composites Science and Technology*. 2005; 65 (7-8): 1195–1202
- 1 Siby Varghese, J. Karger-Kocsis. Natural rubber-based nanocomposites by latex compounding with layered silicates. *Polymer*. 2003; 44 (17): 4921–4927
- 1 G.M. Russo, V. Nicolais, L. Di Maio, S. Montesano, L. Incarnato. Rheological and mechanical properties of nylon 6 nanocomposites submitted to reprocessing with single and twin screw extruders. *Polymer Degradation and Stability*. 2007;92 (5) 1925-1933.
- 1 Zilg C, Mulhaupt R, Finter J. Morphology and toughness/stiffness balance of nanocomposites based upon anhydridecured epoxy resins and layered silicates. *Macromol Chem Phys* 1999;200:661–70.
- 1 Shaohui Wang, Yong Zhang, Wentan Ren, Yinxi Zhang and Hongfu Lin. Morphology, mechanical and optical properties of transparent BR/clay nanocomposites. *Polymer Testing*. 2005; 24 (6): 766-774.
- 1 You-Ping Wu, Yi-Qing Wang et al . Rubber–pristine clay nanocomposites prepared by co-coagulating rubber latex and clay aqueous suspension. *Composites Science and Technology*. 2005; 65 (1): 1195–1202.
- 1 Mukul Biswas, Suprakas Sinha Ray. Water-Dispersible Nanocomposites of Polyaniline and Montmorillonite. *Journal of Applied Polymer Science*. 2000; 77 (13): 2948–2956
- 1 Sur GS, Sun HL, Lyu SG, Mark JE. Synthesis, structure, mechanical properties, and thermal stability of some polysulfone/organoclay nanocomposites. *Polymer*. 2001;42 (): 9783–9789.
- 1 Zanetti M, Bracco P, Costa L. Thermal degradation behaviour of PE/clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*. 2004; 85 (1): 657-665
- 1 Neilson, L. E. (1997). *Journal Macromol. Sci.*, A1(5), 929-942
- 1 V. Mittal. Gas permeation and mechanical properties of polypropylene nanocomposites with thermally-stable imidazolium modified clay. *European Polymer Journal*. 2007; 43 (6): 3727–3736.

1 Yang Zhong; Dustin Janes; Yong Zheng; Max Hetzer; Daniel De Kee. Mechanical and Oxygen Barrier Properties of Organoclay-Polyethylene Nanocomposite films. *Polymer Engineering and Science*. 2007; 47 (7): 1101-1007.

1 Ranimol Stephen, Siby Varghese, Kuruvilla Joseph, Zachariah Oommen, Sabu Thomas. Diffusion and transport through nanocomposites of natural rubber (NR), carboxylated styrene butadiene rubber (XSBR) and their blends. *Journal of Membrane Science*. 2006; 282 (2): 162–170.

1 Siby Varghese, J. Karger-Kocsis. Natural rubber-based nanocomposites by latex compounding with layered silicates. *Polymer*. 2003; 44 (5): 4921–4927

1 Neoprene Liquid Dispersion Selection Guide. Dupont DuPont Performance Elastomers. USA 2007.

1 Neoprene, polychloroprene. A guide to grades, compounding and processing of Neopren rubber. Technical information. . Dupont DuPont Performance Elastomers. USA 2006.

1 Maurice Morton. *Rubber technology*. 3^a ed. ED Springer. EU 1987. 652 p.

1 W. Winspear, George. *The Vanderbilt latex handbook*. ED Vanderbilt Co. Inc. EU 1954. 333 p.

1 Neoprene 671A. Technical Information. DuPont Performance Elastomers. USA 2003.

1 Guide for Safety in Handling and FDA Status of Neoprene and AquaStik® Liquid Dispersions. Technical Information. DuPont Performance Elastomers. USA 2005.

1 NEOPRENE LIQUID DISPERSION 671A. Ficha de datos de seguridad de acuerdo con la directiva 2001/58/CE. DuPont Performance Elastomers. España 2006.

1 Elastomers/Materials. Chemical terms, abbreviations & trade names. Maryland Metrics. USA 2001

1 Abhimanyu O Patil; Thomas S Coolbaugh. Elastomers: a literature review with emphasis on oil resistance. *Rubber Chemistry and Technology*. 2005; 78 (3): 516-535.

1 Cornish Alvarez, María Laura. *El ABC de los plásticos*. ED Universidad Iberoamericana. México 1997.

1 Bilurbina, Luis. *Materiales no metálicos resistentes a la corrosión*. ED Marcombo. España 1990.

1 Ashish Kumar Sen. *Coated Textiles: Principles and Applications*. 3a ed. ED CRC Press. USA 2007. 236 p.

1 Edbon, J.R. The microstructure of polychloroprene determined by ¹³C-nuclear magnetic resonance. *Polymer*. 1978; 19 (10): 1232-1233

1 N M Huntink; R N Datta; J W M Noordermeer. Addressing durability of rubber compounds. *Rubber Chemistry and Technology*. 2004; 77 (3): 476-511

1 Anthony G ferradito. Antioxidant selection for peroxide cure elastomer applications. *Rubber Chemistry and Technology*. 2003; 76 (3): 694-718.

1 PROYECTO de Norma Oficial Mexicana NOM-117-STPS-1995, Guantes de protección contra sustancias químicas (uso doméstico, general e industrial).

1 Robert P Campion. Durability review of elastomers for severe fluid ruties. *Rubber Chemistry and Technology*. 2003; 76 (3): 719-746.

1 Malcom P. Stevens. *Polymer chemistry. An introduction*. 3a ed. ED Oxford University Press. EU. 1999. 551 p.

1 A. Ravve. *Principles of polymer chemistry*. ED Plenum Press. EU. 1995. 496 p.

1 Morrison, Robert, Robert N. Boyd. *Química Orgánica*. 3^a ed. ED. Allyn and Bacon. USA1973. 1258 pp.

1 Hornback, Joseph M. *Organic Chemistry*. ED Thomson Brooks/Cole. USA 2006. 1219 p.

1 Pedro Miguel Romero Tendero, Alfonso Jimenez, Antonio Greco, Alfonso Maffezzoli. Viscoelastic and thermal characterization of crosslinked PVC. *European Polymer Journal*. 2006; 42 (11): 961–969

1 Cheng Bin Xiao, Ze Peng Zhang, Jian Hui Liu, Rui Li, Zhi Ping Zhang. Preparation and Properties of Chloroprene Rubber/Montmorillonite Nanocomposites. *Key Engieneering Materials*. 2007; (1): 334-335

1 Yeh, M.-H., Hwang, W.-S. High mechanical properties of polychloroprene/montmorillonite nanocomposites. *Materials Transactions*. 2006; 47 (11): 2753-2758.

1 Meng-Heng Yeh a, Weng-Sing Hwang, Lin-Ri Cheng. Microstructure and mechanical properties of neoprene–montmorillonite nanocomposites. *Applied Surface Science* 253; 2007 (1): 4777–4781

1 Yiqing Wang, Huifeng Zhang, Youping Wu, Jun Yang, Liqun Zhang. Structure and Properties of Strain-Induced Crystallization Rubber–Clay Nanocomposites by Co-coagulating the Rubber Latex and Clay Aqueous Suspension. *Journal of Applied Polymer Science*. 2005; 96 (1): 318–323

- 1 Patente C08K3/34: Compuestos de poliolefina de alta resistencia a la fusion y metodos para elaborar y usar los mismos.
- 1 Patente C08G-077/002: Materiales estratificados y exfoliados y nanocompuestos que comprenden a estos materiales estratificados y exfoliados que tienen adheridos a los mismos polimeros u oligopolimeros insolubles en agua.
- 1 Patente C08K9/04: Nanocompuesto de olefina termoplastica.
- 1 Patente C08K3/34: Un nanocompuesto de polimero/arcilla que comprende un polimero u oligomero funcionalizado y un proceso para preparar el mismo
- 1 Patente C08K3/34: Composiciones quimicas organicas/arcilla utiles como aditivos para matrices de polimero, plastico y resina para producir nanocompuestos y nanocompuestos que contienen tales composiciones.
- 1 Patente B32B-013/012: Intercalados y exfoliados formados con oligomeros y polimeros y materiales compuestos que contienen lo mismo.
- 1 Patente C08K-013/006: Materiales mixtos de polimero-organoarcilla y su preparacion.
- 1 Patente C01B33/44: Nanocompuestos de poliester para aplicaciones de barrera elevada.
- 1 Patente CN1948376: Chloroprene rubber/montmorillonite nano-composite material and its preparation method.
- 1 Jitendra K. Pandey, K. Raghunatha Reddy, A. Pratheep Kumar and R.P. Singh. An overview on the degradability of polymer nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*. 88 (2005) 234-250.
- 1 P. Budregeac, E. Seagal. Thermal degradation of polychloroprene rubber under isothermal and non-isothermal conditions. *Journal of the thermal analysis*. 1998; 53 (4): 441-447
- 1 G. Ivan & Maria Giurginca. Ozone destruction of some trans-polydienes. *Polymer Degradation and Stability*. 1998; 62 (3): 441-446
- 1 M. P. Anachkov, S. K. Rakovski, A. K. Stoyanov. DSC Study of Thermal Decomposition of Partially Ozonized Diene Rubbers. *Journal of Applied Polymer Science*. 1996; 61(5): 585-590.
- 1 Adonilson R. Freitas, Adley F. Rubira and Edvani C. Muniz. Degradation of polychloroprene/natural rubber (PCP/NR) blends by photo-Fenton process. *Polymer Degradation and Stability*. 2008; 93 (3): 601-607.
- 1 Amiya K. Kalidaha, P. P. De and Achintya K. Sen. Ageing and degradation of polychloroprene and its blends with ethylene-propylene-diene rubber. *Polymer Degradation and Stability*. 1993; 39 (2): 179-186.
- 1 M. Amin, G.M. Nasr, G. Attia, AS. Gomaa. Determination of the crosslink density of conductive ternary rubber vulcanizates by solvent penetration. *Materials Letters*. 1996; 28 (1): 207-213.
- 1 C.A. Baaha, J.I. Baahb. Effect of organic reagents on neoprene, nitrile and natural Rubbers. *Materials and Design*. 2001; 22 (5): 403-405
- 1 Zoltán Adamis. Bentonite, Kaolin, and Selected Clay Minerals. World Health Organization. USA 2005. 175p.
- 1 Lit. G-105. Polymer grade montmorillonite. Technical data sheet. Canocort Inc.
- 1 David D. Jianga, Galina F. et al . Thermal degradation of cross-linked polyisoprene and polychloroprene. *Polymer Degradation and Stability*. 2000; 68 (10): 75-82
- 1 Alan F.M. Barton. Handbook of polymer-liquid interaction parameters and solubility parameter. CRC Press Inc. EU. 1990.
- 1 Nobuhiro Kawasaki, Tsutomu Hashimoto. Quantity of cross-linking units of polychloroprene from swelling data. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. 1973; 11 (3): 671-673
- 1 Richard C. Progelhof, James L. Throne. Polymer engineering principles, properties, processes and tests for design. ED Hanser Publishers. EU 1993. 918 p.
- 1 Allan F. Barton. Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters. Ed CRC. Florida, 1983. 594 pp.
- 1 Christian Reichardt. Solvents and solvent effect in organic chemistry. 2a ed. Ed John Wiley. New York 1988. 534 pp.
- 1 V.P. Privalko, S.M. Ponomarenko, E.G. Privalko, F. Schon, W. Gronski. Thermoelasticity and stress relaxation behavior of polychloroprene/organoclay nanocomposites. *European Polymer Journal*. 2005; 41 (8): 3042-3050
- 1 J. A. de Saja Sáez, María Luz Rodríguez Méndez, Miguel Ángel Rodríguez Pérez. *Materiales. Estructura, propiedades y aplicaciones*. Cengage Learning Editores. España 2005. 400 p.
- 1 Charles A Harper. *Plastics Materials and Processes a Concise Encyclopedia*. ED Wiley and Sons Pub. USA. 2003. 951p.
- 1 Gennadii Efremovich Zaikov, Yu. B. Monakov, Alfonso Jimenez, Iu. B. Monakov. *Trends in Molecular and High Molecular Science*. Nova Publishers. EU 2004. 327 p.
- 1 Swelling Measurements of Crosslinked Polymers. Cambridge Polymer Group Inc.

- 1 M. Amin, G. M. Nasr, G. Attia, A. S. Goma. Determination of the crosslink density of conductive ternary rubber vulcanizates by solvent penetration. *Materials Letters*. 1996; 28 (1-3): 207-213
- 1 Nobuhiro Kawasaki, Tsutomu Hashimoto. Quantity of cross-linking units of polychloroprene from swelling data. *Journal of Polymer Science. Polymer Chemistry Edition*. 1973; 15 (11): 671-673
- 1 Handbook of polymer-liquid interaction parameters and solubility parameters. ED Allan F.M. Barton. EU. 1990
- 1 Arturo Horta, M. Alejandra Pastoriza. The interaction parameter of crosslinked networks and star polymers . *European Polymer Journal*. 2005; 41 (12): 2793–2802
- 1 Rabek, J.F. *Experimental methods in polymer chemistry*. John Wiley and Sons Pub. EU 1980.
- 1 J. E. G. Lipson, J. E. Guillet. Studies of polar and nonpolar probes in the determination of infinite-dilution solubility parameters. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*. 1981; 19 (8): 1199-1209.
- 1 Hergenrother, William L.; Ashley S. Use of χ as a function of volume fraction of rubber to determine crosslink density by swelling. *Rubber Chemistry and Technology*. 2003; 76 (4): 832-845.
- 1 Martha L. Cecopieri, Joaquín Palacios. Cálculo teórico y experimental del parámetro termodinámico de interacción de Flory del poli(adipato de etileno). *Journal of the Mexican Chemical Society*. 2001; 45 (1): 82-88.
- 1 Seymour, Raymond. *Introducción a la química de los polímeros*. ED Reverté. España 1998. 706 p.
- 1 Alfred Rudin. *Polymer science and engineering*. 2a. ed. Ed Academic Press. EU 1999. 509 p.
- 1 Richard C. Progelhof, James L. Throne. *Polymer engineering principles, properties, processes and tests for design*. ED Hanser Publishers. EU 1993. 918 p