



---

---

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

## “PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS NBR/NR/O-MMT POR VULCANIZACIÓN MIXTA”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

FERNANDO ENRIQUE BAQUEIRO ALEMÁN





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.

**JURADO ASIGNADO:**

PRESIDENTE: PROFESORA: MARÍA ASUNCIÓN CASTELLANOS ROMÁN

VOCAL: PROFESOR: JOSÉ MANUEL MÉNDEZ STIVALET

SECRETARIO: PROFESOR: ALFREDO MACIEL CERDA

1<sup>er</sup> SUPLENTE: PROFESOR: FERNANDO LEÓN CEDEÑO

2<sup>do</sup> SUPLENTE: PROFESOR: PEDRO VILLANUEVA GONZÁLEZ

**SITIOS DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

FACULTAD DE QUÍMICA E INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN  
MATERIALES.

**ASESOR DEL TEMA:**

---

DR. ALFREDO MACIEL CERDA

**SUPERVISOR TÉCNICO:**

---

Q. PEDRO VILLANUEVA GONZÁLEZ

**SUSTENTANTE:**

---

FERNANDO E. BAQUEIRO ALEMÁN

***“Hijo, todas las verdades vienen a ti en forma de semilla. Pueden ser un fruto en la persona que las comparte, pero para ti es una semilla. El que lleve o deje de llevar fruto depende de lo que hagas con ellas.”***

***revelación dada al pastor Dutch Sheets***

# *Dedicatoria y agradecimientos*

*Han sido muchas las personas especiales a las que me gustaría agradecer su apoyo y ánimo, así como de su compañía y amistad en las distintas etapas de mi vida. Algunas están ahora conmigo, mientras que otras en mis recuerdos y en mi alma. Sin importar dónde estén o si alguna vez llegan a leer estas dedicatorias, quiero darles las gracias por haber formado parte de mi vida, por lo que me han brindado y por cada una de sus bendiciones.*

*Agradezco primeramente a “Yahweh Tzva’ot”, benefactor de mi vida y Señor mío. A Aquél que me creo, al que ha sido desde un inicio mi Padre, mi Amigo, y mi Consejero, al que me da las fuerzas día con día y me sustenta y no deja que mi pie tropiece. A Yehoshu’a por haberme dado tan grande don, que es la salvación; asimismo al Espíritu Santo que siempre me ha acompañado para darme esa dirección en mi caminar diario.*

*Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mis padres, que gracias a su incondicional apoyo, confianza, y amor depositado en mi han hecho que al fin culmine esta hermosa etapa de mi vida.*

*A mis hermanos, que con su entusiasmo y constante ánimo, me han influenciado para terminar y a ser cada día mejor.*

*Al profesor Q. Pedro Villanueva González por su amistad y su continuo apoyo a través de toda mi carrera, además de su paciencia y apoyo en la realización de la presente tesis.*

*Al Dr. Alfredo Maciel Cerda por la oportunidad de trabajar en su distinguido equipo de trabajo y por la amplia disposición de recursos.*

*Al Honorable Jurado por brindarme parte de su tiempo en la culminación de mi trabajo escrito. En especial quiero agradecer a la M. en C. María Asunción Castellanos Román, por haber sido mi profesora de estado sólido y haber puesto en mi la pequeña semilla que culminó con el camino que elegí dentro de la química. Al Dr. José Manuel Méndez Stivalet que con su experiencia, me proporcionó los elementos necesarios para resolver un fenómeno que no había podido resolver del todo dentro de mi investigación. Por último al Dr. Fernando León Cedeño que para mí es verdaderamente todo un ejemplo a seguir.*

*Al grupo de investigadores, técnicos y administrativos del Instituto de Investigación en Materiales, en especial a la M. en C. Adriana Tejeda Cruz y a la Ing. Leticia Baños López, por brindarme el apoyo técnico, y del manejo del difractómetro de rayos X. Al I.Q. Esteban Fregoso Israel por su apoyo técnico y de interpretación en todas las pruebas térmicas realizadas. Al I.Q. Ernesto Sanchez Colín por su apoyo técnico en las pruebas mecánicas de tensión. Al I.Q. Gerardo Cedillo Valverde por su apoyo técnico en la resonancia magnética nuclear. Al I.Q. Miguel Ángel Canseco Martínez en su apoyo técnico y de uso del espectrómetro FTIR-ATR. Al Dr. Fausto Calderas García por el apoyo técnico y teórico en reología. Al Dr. Omar Novelo Peralta por su asistencia en el uso del microscopio de barrido. Al Fis. Carlos Flores Morales por su asistencia en el uso del microscopio de transmisión. Por último a María del Carmen Vázquez Caballero por su asistencia en toda mi situación administrativa dentro de la institución.*

*Así también al Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre del Instituto de Física de la UNAM por su apoyo en el recubrimiento con carbono de las muestras para el microscopio electrónico de transmisión; así como a la Dra. Patricia Castillo Ocampo de la UAM, por su apoyo técnico en el ultramicrotomo.*

*A toda la banda del laboratorio 3D de la facultad de química de la UNAM, en especial a los laboratoristas German y Javier, así como de los alumnos Rafael Vilchis, Jorge "Quelonio", Brenda, Samuel, Marco, etc..*

*A la magnánima comunidad del rol, conformada por el Ing. Atzín R. García López, el Ing. Victor H. Gutiérrez García, el I.Q. Adolfo B. García Guzmán, y del M. en C. Jorge V. Zertuche Rodríguez.*

*A mis amigos del CELE, en especial a mis compañeros de japonés y de rumano ya que aprendí un poco más de la vida en convivencia de todos ustedes.*

*A todos mis compañeros químicos que me apoyaron con su amistad y compañerismo a través de toda mi carrera.*

*Por último a cada uno de los hermanos y hermanas en el Señor que estuvieron orando incesantemente para que todo saliera adelante en mi vida.*

*A todos con mucho cariño,*

*¡Muchas Gracias!*

# Índice de contenido

---

Índice de contenido .....	vi
Índice de figuras .....	xii
Índice de tablas .....	xvi
Abreviaturas y símbolos .....	xvii

## Capítulo 1. Introducción

---

1.1. Introducción .....	2
1.2. Alcances de esta investigación .....	5
a. <i>Objetivo general</i>	
b. <i>Objetivos particulares</i>	

## Capítulo 2. Antecedentes

---

2.1. Nanocompuestos .....	7
2.1.1. Nanocompuestos poliméricos .....	7
a. <i>Compuestos laminares precursores de nanocompuestos</i>	
b. <i>Estrategias de preparación de nanocompuestos poliméricos</i>	
c. <i>Mezclado en disolución</i>	
d. <i>Microestructura de los nanocompuestos</i>	
2.2. Elastómeros, elasticidad y entrecruzamiento .....	10
a. <i>Elasticidad de una sola molécula</i>	
b. <i>Elasticidad de la red tridimensional de las moléculas del polímero</i>	
2.2.1. Determinación de la densidad de entrecruzamiento .....	13
2.3. Hule natural .....	14
2.3.1. Estructura del hule natural y su influencia sobre sus propiedades .....	14
a. <i>Propiedades físicas</i>	
b. <i>Comportamiento en disolventes</i>	
c. <i>Mezclas con otros polímeros</i>	
2.3.2. Propiedades del hule natural vulcanizado .....	17
a. <i>Propiedades mecánicas</i>	
b. <i>Propiedades de amortiguamiento y resistencia a la fatiga dinámica</i>	
c. <i>Resistencia al envejecimiento y al calor</i>	

<i>d. Flexibilidad a bajas temperaturas</i>	
<i>e. Resistencia al hinchamiento</i>	
<i>f. Propiedades eléctricas</i>	
2.4. Hule nitrilo.....	19
2.4.1. Estructura del hule nitrilo y su influencia sobre sus propiedades .....	20
<i>a. Contenido de acrilonitrilo</i>	
<i>b. Microestructura</i>	
<i>c. Composición y mezclas</i>	
<i>d. Agentes vulcanizantes</i>	
2.4.2. Propiedades de los vulcanizados del hule nitrilo .....	21
<i>a. Propiedades mecánicas</i>	
<i>b. Resistencia al hinchamiento</i>	
<i>c. Permeación</i>	
<i>d. Otras propiedades</i>	
<i>e. Formulación y procesamiento</i>	
2.5. Arcillas .....	23
2.5.1. Clasificación de la montmorillonita como mineral de arcilla.....	23
<i>a. Silicatos</i>	
<i>b. Filosilicatos</i>	
<i>c. Esmectitas</i>	
2.5.2. Montmorillonita.....	25
<i>a. Composición química y expansión de redes</i>	
<i>b. Propiedades y caracterización</i>	
2.6. Vulcanización.....	30
2.6.1. Sistema de vulcanización .....	30
<i>a. Activadores</i>	
2.6.2. Mecanismos de reacción .....	31
<i>a. Vulcanización con azufre</i>	
<i>b. Vulcanización con peróxido</i>	
2.6.3. Vulcanización dinámica.....	35
2.7. Caracterización y análisis de los nanocompuestos poliméricos.....	36
2.7.1. Espectroscopia de absorción en el infrarrojo.....	36
2.7.1.1. Tipos de vibraciones moleculares .....	37
2.7.1.2. Reflectancia total atenuada.....	38
2.7.2. Difracción de rayos X.....	41
2.7.2.1. Ley de Bragg.....	41
2.7.2.2. Interferencia y difracción .....	41
2.7.2.3. Difracción de rayos X .....	42
2.7.2.4. Difractometría de rayos X en polvos cristalinos .....	44
2.7.2.5. Identificación de fases (Método de polvo cristalino) .....	45

2.7.3. Reología.....	46
a. <i>Reología en los polímeros</i>	
2.7.3.1. La viscosidad y el comportamiento viscoso en los fluidos poliméricos.....	48
a. <i>Comportamiento elástico</i>	
b. <i>Operación de un reómetro de disco oscilante</i>	
c. <i>Vulcanización</i>	
2.7.4. Análisis térmico.....	53
2.7.4.1. Calorimetría diferencial de barrido.....	53
a. <i>Medición del flujo de calor</i>	
2.7.4.2. Análisis termogravimétrico.....	56
a. <i>Determinación del contenido</i>	
2.7.4.3. Análisis mecánico dinámico.....	58
a. <i>Modelos matemáticos ideales en las mediciones en análisis mecánico dinámico</i>	
b. <i>Consideraciones experimentales sobre la deformación aplicada.</i>	
c. <i>Configuración de los experimentos</i>	
2.7.5. Propiedades Mecánicas.....	63
2.7.5.1. Ensayo de tracción.....	63
2.7.5.2. Esfuerzo y deformación.....	64
a. <i>Deformación elástica.</i>	
b. <i>Deformación plástica y punto de fluencia.</i>	
2.7.6. Microscopía electrónica.....	69
a. <i>Microscopía electrónica de barrido</i>	
b. <i>Microscopía electrónica de transmisión.</i>	
c. <i>Caracterización de defectos.</i>	

## Capítulo 3. Metodología experimental

3.1. Descripción de las materias primas y equipo instrumental.....	75
a. <i>Materias Primas</i>	
b. <i>Equipo e instrumentos</i>	
3.2. Propiedades y preparación de las arcillas.....	76
3.2.1. Propiedades de la arcilla.....	76
3.2.2. Preparación de las organo-arcillas.....	77
3.2.3. Preparación de las arcillas.....	80
3.3. Propiedades del hule natural y del hule nitrilo.....	81
a. <i>Especificación del hule natural</i>	
b. <i>Especificación del hule nitrilo</i>	
3.4. Preparación de las películas.....	81
3.4.1. Preparación del copolímero.....	81

3.4.2. Preparación de los agentes de la curación del hule .....	83
a. Preparación del curado por azufre	
b. Preparación del curado por peróxido	
3.4.3. Procedimiento para una temperatura ambiente mayor a 25 °C (C <sub>1</sub> ).....	84
3.4.4. Procedimiento para una temperatura ambiente menor a 25 °C (C <sub>2</sub> ) .....	85
3.4.5. Formación de las películas .....	86
3.5. Formulación de los distintos nanocompuestos.....	87
a. Formulación de la muestra NR/NBR (C <sub>R</sub> )	
b. Formulación de las muestras NR/NBR/Na <sup>+</sup> -MMT (NC <sub>MMT</sub> )	
c. Formulación de las muestras NR/NBR/UDA <sup>+</sup> -MMT (NC <sub>UDA</sub> )	
d. Formulación de las muestras NR/NBR/DDA <sup>+</sup> -MMT (NC <sub>DDA</sub> )	
e. Formulación de las muestras NR/NBR/TDA <sup>+</sup> -MMT (NC <sub>TDA</sub> )	
f. Formulación de las muestras NR/NBR/ODA <sup>+</sup> -MMT (NC <sub>ODA</sub> )	
g. Formulación de las muestras NR/NBR/AHS <sup>+</sup> -MMT (NC <sub>AHS</sub> )	
h. Formulación de las muestras NR/NBR/DAD <sup>2+</sup> -MMT (NC <sub>DAD</sub> )	
3.6. Proceso de vulcanizado.....	91

## Capítulo 4. Análisis de resultados

4.1. Análisis de la espectroscopia de infrarrojo .....	93
a. Caracterización de las arcillas	
b. Caracterización de los nanocompuestos	
4.2. Análisis de resultados de difracción de rayos X .....	96
a. Caracterización de las arcillas	
b. Caracterización de los nanocompuestos	
4.3. Propiedades reológicas .....	103
a. Análisis del módulo de un momento de par de fuerzas	
b. Análisis del módulo complejo y de la viscosidad compleja	
4.4. Análisis térmico.....	110
4.4.1. Caracterización por análisis dinámico mecánico .....	110
a. Determinación de la densidad	
b. Determinación de la densidad de entrecruzado, por medio del parametro E' en T <sub>g</sub>	
c. Análisis del módulo complejo dinámico y de la viscosidad compleja dinámica	
d. Determinación de la histéresis	
4.4.2. Caracterización por calorimetría diferencial de barrido .....	120
a. Caracterización de las arcillas	

<i>b. Determinación de la temperatura de transición vítrea</i>	
<i>c. Determinación de las temperaturas y entalpías de descomposición</i>	
4.4.3. Caracterización por análisis termogravimétrico .....	123
<i>a. Caracterización de las arcillas</i>	
<i>b. Caracterización de los nanocompuestos</i>	
4.5. Propiedades mecánicas .....	126
4.5.1. Análisis de las curvas esfuerzo-deformación .....	126
<i>a. Análisis del esfuerzo y de la deformación</i>	
<i>b. Análisis del módulo elástico longitudinal</i>	
<i>c. Análisis de la tenacidad y la energía de fractura</i>	
4.5.2. Densidad de entrecruzamiento .....	132
4.6. Microscopía electrónica .....	133
<i>a. Microscopía electrónica de barrido</i>	
<i>b. Microscopía electrónica de transmisión</i>	

## **Capítulo 5. Conclusiones**

---

5.1. Conclusiones .....	141
-------------------------	-----

## **Capítulo 6. Referencias**

---

6.1. Referencias de la introducción .....	144
6.2. Referencias de los antecedentes .....	145
6.3. Referencias de la metodología experimental .....	148
6.4. Referencias del análisis de resultados .....	148
6.5. Referencias de las imágenes .....	151

## **Capítulo 7. Anexos**

---

7.1. Anexo A: Espectros infrarrojos por reflectancia total atenuada .....	155
<i>a. Arcillas</i>	
<i>b. Hule natural/hule nitrilo</i>	
<i>c. Nanocompuestos</i>	
7.2. Anexo B: Difractogramas .....	182
<i>a. Materias primas</i>	

<i>b. Hule natural/hule nitrilo/peróxido de dicumilo y hule natural/hule nitrilo/peróxido de dicumilo y azufre</i>	
<i>c. Arcillas</i>	
7.3. Anexo C: Análisis térmico .....	190
7.3.1. Termogramas por análisis mecánico dinámico .....	190
<i>a. Análisis de <math>E'</math> y <math>\tan \delta</math> en los nanocompuestos</i>	
<i>b. Análisis de la histéresis en los nanocompuestos</i>	
7.3.2. Termogramas por calorimetría diferencial de barrido .....	212
<i>a. Hule natural y hule nitrilo</i>	
<i>b. Nanocompuestos</i>	
7.3.3. Termogramas por análisis termogravimétrico .....	225
<i>a. Nanocompuestos</i>	
7.4. Anexo D: Curvas reológicas .....	236
7.4.1. Módulo del momento de par de fuerzas elástico .....	236
<i>a. Nanocompuestos</i>	
7.4.2. Módulo complejo transversal y viscosidad compleja .....	247
<i>a. Nanocompuestos</i>	
7.5. Anexo E: Propiedades Mecánicas .....	251
<i>a. Curvas esfuerzo-deformación de los nanocompuestos</i>	

# Índice de figuras

---

<b>Figura 2.1.</b> Representación esquemática de un material nanocompuesto polimérico.....	7
<b>Figura 2.2.</b> Conformación molecular que se puede dar en la cadena principal de un elastómero. ....	11
<b>Figura 2.3.</b> Esquema de un enmarañamiento permanente. ....	12
<b>Figura 2.4.</b> Estructura del hule natural. ....	14
<b>Figura 2.5.</b> Estructura del hule acrilonitrilo butadieno.....	19
<b>Figura 2.6.</b> Efecto del contenido de acrilonitrilo contra la temperatura de transición vítrea de los distintos copolímeros del acrilonitrilo butadieno. ....	20
<b>Figura 2.7.</b> Estructura de la montmorillonita, basada en el modelo de Hofmann, Endell y Wilm. ....	25
<b>Figura 2.8.</b> Estructura tridimensional de la montmorillonita. Basada en el modelo de sugerido por Hofmann, Endell y Wilm con modificaciones de Maegdefrau y Hofmann, Marshall y Hendricks.....	26
<b>Figura 2.9.</b> Sistema cristalino y de grupo espacial de la montmorillonita.....	28
<b>Figura 2.10.</b> Espectro de absorción de infrarrojo de la montmorillonita.....	28
<b>Figura 2.11.</b> Termograma de calorimetría diferencial de barrido de la montmorillonita.....	29
<b>Figura 2.12.</b> Formación del complejo activo entre el ion $Zn^{2+}$ y el acelerador MBTS. ....	31
<b>Figura 2.13.</b> Formación del $MBTS-S_x$ a partir de la reacción del complejo activo $MBTS-Zn^{2+}$ con el azufre. ....	32
<b>Figura 2.14.</b> Formación del complejo activo $MBTS-S_x-Zn^{2+}$ . ....	32
<b>Figura 2.15.</b> Mecanismo de reacción de la formación de un precursor pasivo de entrecruzamiento. ....	32
<b>Figura 2.16.</b> Mecanismo de reacción donde se observa la formación de entrecruzamiento entre dos cadenas . ....	33
<b>Figura 2.17.</b> Formación de radicales libres por medio de un rompimiento homolítico.....	33
<b>Figura 2.18.</b> Formación del radical libre dentro de la cadena polimérica.....	34
<b>Figura 2.19.</b> Propagación del radical libre a medida que se entrecruzan las cadenas.....	34
<b>Figura 2.20.</b> Terminación de una reacción vía radicales libres por acoplamiento de cadenas. ....	34
<b>Figura 2.21.</b> Terminación de una reacción vía radicales libres por desproporción de dos cadenas poliméricas. ....	34
<b>Figura 2.22.</b> Terminación de una reacción vía radicales libres por desproporción del iniciador.....	35
<b>Figura 2.23.</b> Tipos de vibraciones moleculares. ....	37
<b>Figura 2.24.</b> Reflexión múltiple en la reflectancia total atenuada.....	38
<b>Figura 2.25.</b> Penetración de la onda evanescente en la muestra. ....	39
<b>Figura 2.26.</b> La radiación incidente en rayos X. ....	41
<b>Figura 2.27.</b> Tipos de interferencia por difracción. ....	42
<b>Figura 2.28.</b> Generación de rayos X. ....	43
<b>Figura 2.29.</b> Diagrama esquemático del difractómetro Siemens D5000.....	44
<b>Figura 2.30.</b> Geometría común de platos paralelos para un reómetro. ....	50
<b>Figura 2.31.</b> Curva típica de curado. ....	51

<b>Figura 2.32.</b> Termograma típico.....	54
<b>Figura 2.33.</b> Transiciones detectables mediante la calorimetría diferencial de barrido. ....	55
<b>Figura 2.34.</b> Termograma típico del análisis termogravimétrico de un polímero.....	56
<b>Figura 2.35.</b> Termograma típico del análisis mecánico dinámico.....	59
<b>Figura 2.36.</b> Representación grafica de una máquina universal de ensayos mecánicos, donde se lleva a cabo un ensayo de tracción.....	63
<b>Figura 2.37.</b> Parámetros que se pueden determinar a partir de una curva típica para ensayos de esfuerzo-deformación. ....	64
<b>Figura 2.38.</b> Probeta rectangular sometida a un experimento de ensayo de tracción.....	64
<b>Figura 2.39.</b> Curvas típicas para ensayos de esfuerzo-deformación en polímeros.....	65
<b>Figura 2.40.</b> Interacción del haz de eletrones con la muestra. ....	69
<b>Figura 2.41.</b> Esquema de un microscopío electrónico de barrido. ....	70
<b>Figura 2.42.</b> Esquema de un microscopío electrónico de transmisión. ....	71
<b>Figura 3.1.</b> Reacción química de la síntesis de una sal de amina. ....	77
<b>Figura 3.2.</b> Reacción química de la protonación del carboxilato en la N-(1-oxooctadecil)-L-glutamato de sodio e hidrógeno a partir de su acidulación en medio ácido. ....	77
<b>Figura 3.3.</b> Reacción química del N-(1-oxooctadecil)-L-glutamato de dihidrógeno en medio ácido.....	78
<b>Figura 3.4.</b> Reacción química de la síntesis de una organoarcilla.. ....	78
<b>Figura 3.5.</b> Diagrama esquemático de los distintos pasos involucrados en la formación de las organoarcillas preparadas con aminas alifáticas primarias (R-NH <sub>2</sub> ). ....	79
<b>Figura 3.6.</b> Diagrama esquemático del procedimiento de hinchamiento de las arcillas en una mezcla de disolventes. ....	80
<b>Figura 3.7.</b> Diagrama esquemático de la primera fase de preparación de los nanocompuestos.....	82
<b>Figura 3.8.</b> Diagrama esquemático de la formulación de los nanocompuestos en C <sub>1</sub> .....	84
<b>Figura 3.9.</b> Diagrama esquemático de la formulación de los nanocompuestos en C <sub>2</sub> .....	85
<b>Figura 3.10.</b> Diagrama esquemático de la formación de películas de los nanocompuestos (NC). ....	86
<b>Figura 4.1.</b> Espectros FTIR-ATR de las arcillas: (a) Na <sup>+</sup> -MMT, (b) UDA <sup>+</sup> -MMT, (c) DDA <sup>+</sup> -MMT, (d) TDA <sup>+</sup> -MMT, (e) ODA <sup>+</sup> -MMT, (f) AHS <sup>+</sup> -MMT, y (g) DAD <sup>2+</sup> -MMT. ....	93
<b>Figura 4.2.</b> Esquema de las diferentes formas de dispersión de las estructuras laminares que presenta una arcilla dentro de una matriz polimérica, correlacionadas con el difractograma correspondiente. ....	96
<b>Figura 4.3.</b> Esquema de posibles arreglos estructurales propuestos de la intercalación de las sales de amina, diamina y aminoácidos.....	97
<b>Figura 4.4.</b> Difractograma de las muestras NR/NBR/Na <sup>+</sup> -MMT. ....	98
<b>Figura 4.5.</b> Difractograma de las muestras NR/NBR/UDA <sup>+</sup> -MMT.....	99
<b>Figura 4.6.</b> Difractograma de las muestras NR/NBR/DDA <sup>+</sup> -MMT.....	99
<b>Figura 4.7.</b> Difractograma de las muestras NR/NBR/TDA <sup>+</sup> -MMT.....	100
<b>Figura 4.8.</b> Difractograma de las muestras NR/NBR/ODA <sup>+</sup> -MMT. ....	100
<b>Figura 4.9.</b> Difractograma de las muestras NR/NBR/AHS <sup>+</sup> -MMT.....	101
<b>Figura 4.10.</b> Difractograma de las muestras NR/NBR/DAD <sup>2+</sup> -MMT.....	101
<b>Figura 4.11.</b> Curvas reológicas del módulo del momento de par de fuerzas elástico (S') contra tiempo de las muestras	

NC <sub>MMT</sub> al ser vulcanizados a una temperatura de 160°C.....	103
<b>Figura 4.12.</b> Curvas reológicas del módulo del momento de par de fuerzas elástico (S') contra tiempo de las muestras NC <sub>UDA</sub> al ser vulcanizados a una temperatura de 160°C.....	104
<b>Figura 4.13.</b> Curvas reológicas del módulo del momento de par de fuerzas elástico (S') contra tiempo de las muestras NC <sub>DDA</sub> al ser vulcanizados a una temperatura de 160°C.....	104
<b>Figura 4.14.</b> Curvas reológicas del módulo del momento de par de fuerzas elástico (S') contra tiempo de las muestras NC <sub>TDA</sub> al ser vulcanizados a una temperatura de 160°C.....	105
<b>Figura 4.15.</b> Curvas reológicas del módulo del momento de par de fuerzas elástico (S') contra tiempo de las muestras NC <sub>ODA</sub> al ser vulcanizados a una temperatura de 160°C.....	106
<b>Figura 4.16.</b> Curvas reológicas del módulo del momento de par de fuerzas elástico (S') contra tiempo de las muestras NC <sub>ODA</sub> al ser vulcanizados a una temperatura de 160°C.....	106
<b>Figura 4.17.</b> Curvas reológicas del módulo del momento de par de fuerzas elástico (S') contra tiempo de las muestras NC <sub>AHS</sub> al ser vulcanizados a una temperatura de 160°C.....	107
<b>Figura 4.18.</b> Curvas reológicas del módulo del momento de par de fuerzas elástico (S') contra tiempo de las muestras NC <sub>DAD</sub> al ser vulcanizados a una temperatura de 160°C.....	107
<b>Figura 4.19.</b> Curvas de histéresis viscoelástica de las distintas concentraciones de los nanocompuestos NR/NBR/Na <sup>+</sup> -MMT.....	115
<b>Figura 4.20.</b> Curvas de histéresis viscoelástica de las distintas concentraciones de los nanocompuestos NR/NBR/UDA <sup>+</sup> -MMT.....	116
<b>Figura 4.21.</b> Curvas de histéresis viscoelástica de las distintas concentraciones de los nanocompuestos NR/NBR/DDA <sup>+</sup> -MMT.....	116
<b>Figura 4.22.</b> Curvas de histéresis viscoelástica de las distintas concentraciones de los nanocompuestos NR/NBR/TDA <sup>+</sup> -MMT.....	117
<b>Figura 4.23.</b> Curvas de histéresis viscoelástica de las distintas concentraciones de los nanocompuestos NR/NBR/ODA <sup>+</sup> -MMT.....	117
<b>Figura 4.24.</b> Curvas de histéresis viscoelástica de las distintas concentraciones de los nanocompuestos NR/NBR/AHS <sup>+</sup> -MMT.....	118
<b>Figura 4.25.</b> Curvas de histéresis viscoelástica de las distintas concentraciones de los nanocompuestos NR/NBR/DAD <sup>2+</sup> -MMT.....	118
<b>Figura 4.26.</b> Termogramas de calorimetría diferencial de barrido de las distintas arcillas.....	120
<b>Figura 4.27.</b> Termogramas del análisis termogravimétrico de las distintas arcillas.....	123
<b>Figura 4.28.</b> Efecto de las arcillas sobre el esfuerzo máximo a la fractura en los distintos nanocompuestos formulados.....	126
<b>Figura 4.29.</b> Efecto de las arcillas sobre la deformación máxima a la fractura en los distintos nanocompuestos formulados.....	127
<b>Figura 4.30.</b> Efecto de las arcillas sobre el módulo a una deformación del 100% en los distintos nanocompuestos formulados.....	128
<b>Figura 4.31.</b> Efecto de las arcillas sobre el módulo a una deformación del 200% en los distintos nanocompuestos formulados.....	128
<b>Figura 4.32.</b> Efecto de las arcillas sobre el módulo a una deformación del 300% en los distintos nanocompuestos formulados.....	129
<b>Figura 4.33.</b> Efecto de las arcillas sobre el módulo elástico en los distintos nanocompuestos formulados.....	129
<b>Figura 4.34.</b> Efecto de las arcillas sobre la densidad de entrecruzamiento en los distintos nanocompuestos formulados.....	132

<b>Figura 4.35.</b> Imágenes SEM a una magnificación de 2.50kx de las muestras: (a) NR/NBR, (b) NR/NBR/Na <sup>+</sup> -MMT 3%, (c) NR/NBR/Na <sup>+</sup> -MMT 5%, (d) NR/NBR/Na <sup>+</sup> -MMT 7%. .....	133
<b>Figura 4.36.</b> Imágenes SEM a una magnificación de 2.50kx de las muestras: (a) NR/NBR/UDA <sup>+</sup> -MMT 3%, (b) NR/NBR/UDA <sup>+</sup> -MMT 5%, (c) NR/NBR/UDA <sup>+</sup> -MMT 7%, (d) NR/NBR/DDA <sup>+</sup> -MMT 3%, (e) NR/NBR/DDA <sup>+</sup> -MMT 5%, (f) NR/NBR/DDA <sup>+</sup> -MMT 7%. .....	134
<b>Figura 4.37.</b> Imágenes SEM a una magnificación de 2.50kx de las muestras: (a) NR/NBR/TDA <sup>+</sup> -MMT 3%, b) NR/NBR/TDA <sup>+</sup> -MMT 5%, (c) NR/NBR/TDA <sup>+</sup> -MMT 7%, (d) NR/NBR/ODA <sup>+</sup> -MMT 3%, (e) NR/NBR/ODA <sup>+</sup> -MMT 5%, (f) NR/NBR/ODA <sup>+</sup> -MMT 7%. .....	135
<b>Figura 4.38.</b> Imágenes SEM a una magnificación de 2.50kx de las muestras: (a) NR/NBR/AHS <sup>+</sup> -MMT 3%, (b) NR/NBR/AHS <sup>+</sup> -MMT 5%, (c) NR/NBR/AHS <sup>+</sup> -MMT 7%, (d) NR/NBR/DAD <sup>2+</sup> -MMT 3%, (e) NR/NBR/DAD <sup>2+</sup> -MMT 5%, (f) NR/NBR/DAD <sup>2+</sup> -MMT 7%. .....	136
<b>Figura 4.39.</b> Imagen de la muestra NC <sub>AHS-7</sub> obtenida por microscopía electrónica de transmisión, a una magnificación de x15k. ....	138
<b>Figura 4.40.</b> Imagen de la muestra NC <sub>DAD-7</sub> obtenida por microscopía electrónica de transmisión, a una magnificación de x75k. ....	139

# Índice de tablas

---

<b>Tabla 2.1.</b> Valores representativos del peso molecular promedio $M_e$ entre enmarañamientos para distintos polímeros fundidos.....	12
<b>Tabla 3.1.</b> Formulación típica de un sistema de vulcanización.....	83
<b>Tabla 3.2.</b> Formulación de un sistema de vulcanización por peróxido.....	83
<b>Tabla 3.3.</b> Formulación del copolímero hule natural/hule nitrilo, sin contenido de arcilla.....	87
<b>Tabla 3.4.</b> Formulación del copolímero hule natural/hule nitrilo con la arcilla natural $Na^+$ -MMT.....	87
<b>Tabla 3.5.</b> Formulación del copolímero hule natural/hule nitrilo con la arcilla modificada $UDA^+$ -MMT.....	88
<b>Tabla 3.6.</b> Formulación del copolímero hule natural/hule nitrilo con la arcilla modificada $DDA^+$ -MMT.....	88
<b>Tabla 3.7.</b> Formulación del copolímero hule natural/hule nitrilo con la arcilla modificada $TDA^+$ -MMT.....	89
<b>Tabla 3.8.</b> Formulación del copolímero hule natural/hule nitrilo con la arcilla modificada $ODA^+$ -MMT.....	89
<b>Tabla 3.9.</b> Formulación del copolímero hule natural/hule nitrilo con la arcilla modificada $AHS^+$ -MMT.....	90
<b>Tabla 3.10.</b> Formulación del copolímero hule natural/hule nitrilo con la arcilla modificada $DAD^{2+}$ -MMT.....	90
<b>Tabla 4.1.</b> Valores experimentales de $d_{001}$ obtenidos de las distintas arcillas modificadas, y de la distancias intermoleculares teóricas de las moléculas de los acoplantes intercambiados.....	97
<b>Tabla 4.2.</b> Propiedades reológicas, donde se tiene que $t_{G1}$ y $t_{G2}$ son los tiempos de gelación, $t_{90}$ es el tiempo de curación óptima, $\Delta S'$ es la diferencia del módulo del momento de par de fuerzas elástico ( $S'_{max} - S'_{min}$ ), $ G^* $ es el módulo complejo por cizallamiento absoluto, y $ \eta^* $ es la viscosidad compleja absoluta.....	108
<b>Tabla 4.3.</b> Determinación del volumen (V) y de la densidad ( $\rho$ ) de los especímenes usados en DMA.....	111
<b>Tabla 4.4.</b> Determinación de la densidades de entrecruzamientos (N) de los distintos nanocompuestos por medio del módulo de almacenamiento ( $E'$ ) en las respectivas relajaciones dadas por las transiciones vitreas ( $T_g$ ) de la mezcla polimérica.....	113
<b>Tabla 4.5.</b> Determinación del módulo complejo dinámico ( $E^*$ ) y de la viscosidad compleja dinámica ( $\eta^*$ ) de cada uno de los procesos de relajacion que se observaron dentro de la matriz polimérica.....	114
<b>Tabla 4.6.</b> Parámetros determinados en las curvas de histéresis de las distintas muestras estudiadas. Donde $H_1$ es el valor del módulo al incrementarse el esfuerzo sobre la muestra en la histéresis y $H_2$ es el valor del módulo en la deformación por relajación en la muestra en la histéresis; la rigidez del material (k), así como su compliancia por fluencia dinámica (D(t)) se les determinaron en su deformación máxima.....	119
<b>Tabla 4.7.</b> Determinación de la $T_g$ del hule NR y del hule NBR por DSC.....	121
<b>Tabla 4.8.</b> Determinación de las entalpías de descomposición $\Delta H_g$ en los distintos nanocompuestos.....	122
<b>Tabla 4.9.</b> Determinación de los residuos de las distintas etapas de los nanocompuestos en el analisis termogravimetrico (ver anexo C.5). I se refiere a la muestra al inicio del estudio, MAV se refiere a la materia altamente volátil, MMV se refiere a la materia medianamente volátil, y C que se refiere a las cenizas. MMV se divide en este caso en dos zonas, las cuales corresponden a cada uno de los dos elastómeros usados, $\alpha$ para el hule natural y $\beta$ para el hule nitrilo.....	125
<b>Tabla 4.10.</b> Parámetros determinadas por las propiedades mecánicas. Módulo elástico longitudinal (E), tenacidad a la fractura ( $K_{1C}$ ) y la energía de adhesión por fractura ( $G_{1C}$ ).....	131

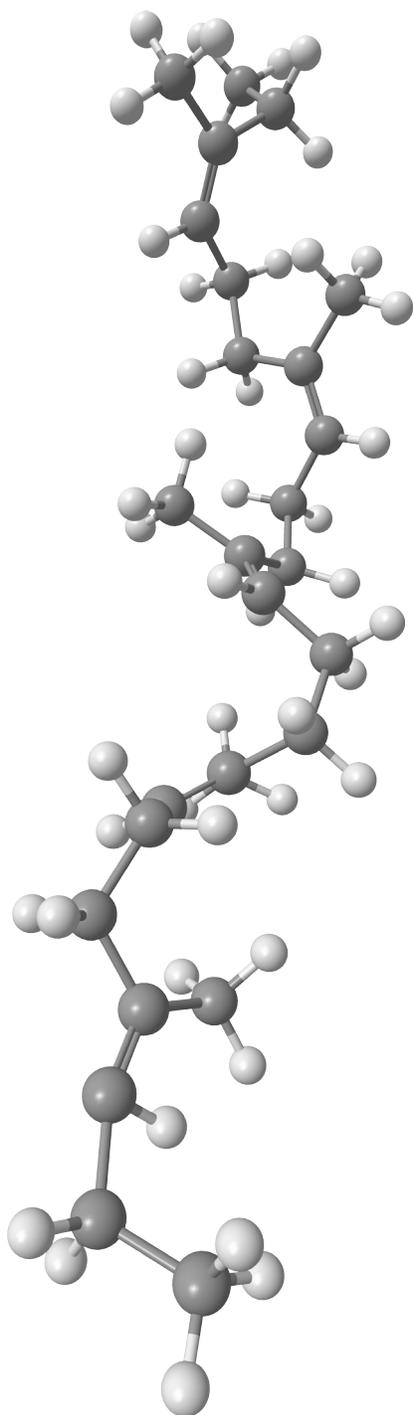
# Abreviaturas y símbolos

---

A	Ancho de una probeta rectangular
AHS	Sal del amidoácido comercial Amisoff® HS-11P(F) o N-(1-oxo-octadecil)-L-glutamato de sodio e hidrógeno.
AHS <sup>+</sup> -MMT	Arcilla montmorillonita modificada con el clorhidrato del ácido glutámico y del clorhidrato del N-(1-oxo-octadecil)-L-glutamato de dihidrógeno.
CIC	Capacidad de intercambio catiónico
R	Mezcla del hule natural y del hule nitrilo
$d_{001}$	Distancia interlaminar o espacio basal de la arcilla montmorillonita determinada en el plano (001)
$d_{hkl}$	Distancia de un parámetro de red determinada en el plano (hkl)
D(t)	Docilidad o compliancia por fluencia dinámica
D'	Compliancia de almacenamiento dinámico
D''	Compliancia de pérdida dinámica
D*	Compliancia compleja dinámica
DAD	1,10-decanodiamina
DDA <sup>2+</sup> -MMT	Arcilla montmorillonita modificada orgánicamente con la sal de la 1,10-decanodiamina
DDA	n-dodecilamina
DDA <sup>+</sup> -MMT	Arcilla montmorillonita modificada orgánicamente con la sal de la n-dodecilamina
E	Módulo elástico longitudinal o de Young; también se utiliza para el espesor de una probeta rectangular
E'	Módulo de almacenamiento dinámico
E''	Módulo de pérdida dinámica
E*	Módulo de almacenamiento
G	Módulo elástico transversal, cortante o de cizalla
$G_{1c}$	Valor crítico de la tasa de liberación de energía en modo I
G'	Módulo de almacenamiento
G''	Módulo de pérdida o viscoso
G*	Módulo complejo
G(t)	Módulo de relajación
J'	Compliancia de almacenamiento ó resiliencia
J''	Compliancia de perdida
J*	Compliancia compleja
J(t)	Integral J de Rice (Compliancia por fluencia)
k	Rigidez dinámica, constante elástica

$K_{1C}$	Factor crítico de intensidad de tensiones en modo I (Tenacidad a la fractura)
$M_{90}$	Torque generado al 90% del torque máximo en el equilibrio
$M_{100}$	Módulo elástico longitudinal calculada a una deformación del 100%
$M_{200}$	Módulo elástico longitudinal calculada a una deformación del 200%
$M_{300}$	Módulo elástico longitudinal calculada a una deformación del 300%
$M$	Momento de par de fuerzas o torque
$M_H$	Torque máximo
$M_{HF}$	Torque final máximo o de equilibrio
$M_{HR}$	Torque final máximo con regresión
$M_I$	Torque inicial
$M_L$	Torque mínimo
$M_{S2}$	Torque de inducción al 2% del torque máximo en el equilibrio
MBT	2-mercaptobenzotiazol
MBTS	2,2'-ditiobisbenzotiazol
MMT	Arcilla montmorillonita
N	Número de nodos creados por entrecruzamiento entre segmentos de dos cadenas poliméricas
Na <sup>+</sup> -MMT	Arcilla montmorillonita natural sódica
NBR	Hule acrilonitrilo butadieno
NC	Nanocompuesto
NC <sub>AHS</sub>	Compuesto nanoestructurado con la arcilla AHS <sup>+</sup> -MMT
NC <sub>DAD</sub>	Compuesto nanoestructurado con la arcilla DAD <sup>2+</sup> -MMT
NC <sub>DDA</sub>	Compuesto nanoestructurado con la arcilla DDA <sup>+</sup> -MMT
NC <sub>MMT</sub>	Compuesto nanoestructurado con la arcilla Na <sup>+</sup> -MMT
NC <sub>ODA</sub>	Compuesto nanoestructurado con la arcilla ODA <sup>+</sup> -MMT
NC <sub>TDA</sub>	Compuesto nanoestructurado con la arcilla TDA <sup>+</sup> -MMT
NC <sub>UDA</sub>	Compuesto nanoestructurado con la arcilla UDA <sup>+</sup> -MMT
NR	Hule natural (cis-1,4-isopreno)
O	Compuesto orgánico
ODA	n-octadecilamina
ODA <sup>+</sup> -MMT	Arcilla montmorillonita modificada orgánicamente con la sal de la n-octadecilamina
phr	Partes por ciento en hule
R	Constante de los gases ideales (8.314 J/mol·K)
S'	Módulo del momento de un par de fuerza elástico
$t_{90}$	Tiempo óptimo de curación
$t_{S2}$	Tiempo de inducción
T	Temperatura
$T_d$	Temperatura de degradación

$T_g$	Temperatura de transición vítrea
$\tan \delta$	Factor de pérdida
TDA	n-tetradecilamina
UDA	n-undecilamina
UDA <sup>+</sup> -MMT	Arcilla montmorillonita modificada orgánicamente con la sal de la n-undecilamina
V	Volumen
L	Longitud de una probeta rectangular
$\alpha$	Extensión de la proporción $L/L_0$
$\gamma$	Deformación transversal
$\dot{\gamma}$	Frecuencia de oscilación transversal
$\bar{\delta}_{ep}$	Vibración de deformación en el plano por IR
$\bar{\delta}_{fp}$	Vibración de deformación fuera del plano por IR
$\Delta H_d$	Entalpía de degradación
$\epsilon$	Deformación o elongación
$\epsilon(t)$	Fluencia viscosa o lenta
$\eta$	Viscosidad
$\eta'$	Viscosidad dinámica
$\eta''$	Viscosidad estática
$\eta^*$	Viscosidad compleja
$\lambda$	Longitud de onda
$\theta$	Ángulo
$\nu$	Coefficiente de Poisson
$\nu_s$	Vibración de estiramiento simétrica
$\nu_{as}$	Vibración de estiramiento asimétrica
$\rho$	Densidad
$\sigma$	Esfuerzo o tensión
$\tau$	Esfuerzo de corte
$\chi$	Parámetro de interacción entre el disolvente y el polímero de Flory-Huggins
$\omega$	Velocidad angular



# 1. Introducción

---

*"Es normal que a vosotros, que sois almas simples y prosaicas, Olimpia os parezca un ser inquietante, pues ¡sólo las almas poéticas están destinadas a encontrarse con sus iguales! Sólo a mí dirigió ella su mirada amorosa que inflamó mi corazón y mis pensamientos, sólo en su amor me encuentro a mí mismo de nuevo."*

*El hombre de la arena, E. T. A. Hoffmann*

---

## 1.1. Introducción

En la industria del caucho<sup>a</sup> se utilizan básicamente dos tipos de hule<sup>b</sup>: el natural y el sintético. Este último, obtenido a través de diferentes polímeros, sirve para la fabricación de una gran variedad de productos.

En las últimas décadas, la industria del caucho, aunque considerada entre las industrias más viejas y conservadoras, ha experimentado un notable desarrollo, debido a que la sociedad moderna depende tanto del hule que sería casi imposible su funcionamiento sin él.

Uno de los componentes principales dentro de la formulación en un material compuesto ha sido por mucho tiempo los refuerzos con cargas convencionales (habitualmente tamaños de partícula de entre 5 y 50 micras) que se han distinguido, principalmente, por su habilidad de mejorar las propiedades mecánicas, las propiedades térmicas y la resistencia química de los polímeros [1-3].

Muchas de las investigaciones actuales han consistido en utilizar cargas de naturaleza inorgánica dispersada en tamaño nanométrico, que no son del todo compatibles con la matriz polimérica, por lo que es necesario modificar las arcillas para lograr una mayor interacción con los polímeros. Una de las primeras manifestaciones de estos esfuerzos se da en 1970, cuando Kato [4] reporta un “complejo polímero-arcilla”. Este experimento consistió en sintetizar un compuesto polimérico a partir de un polímero orgánico y una arcilla natural, donde se intercaló a un monómero entre los interespacios de una arcilla al polimerizarlo *in situ*<sup>c</sup>. Lo que resultó en un incremento en la distancia basal de la arcilla.

En 1976, Fujiwara y Sakamoto [5] contribuyen en la investigación al realizar un compuesto nanoestructurado en dos pasos y con la posibilidad de moldearse.

En 1985 Usuki et al. [6-8] del grupo de investigación de Toyota Central R&D Labs, marcan un cambio importante en la industria de los polímeros al obtener el primer compuesto híbrido, a partir de

---

(a) El caucho es un polímero de muchas unidades, encadenadas de un hidrocarburo elástico, el isopreno  $C_5H_8$  que surge como una emulsión lechosa (conocida como látex) en la savia de varias plantas, pero que también puede ser producido sintéticamente.

(b) El origen de la palabra viene de la lengua náhuatl, originaria de América Central y México, usada ampliamente durante la época de auge del antiguo imperio Azteca. El hule, también llamado caucho, es una sustancia natural (aunque existe una variedad sintética obtenida a partir de hidrocarburos insaturados) caracterizada por su insolubilidad en agua, su resistencia eléctrica y su elasticidad, que se encuentra en forma de suspensión coloidal en el látex.

(c) La polimerización “*in situ*” consiste, en intercalar el sistema catalítico necesario para la reacción de polimerización en la región interlaminar de las arcillas, introducir el nuevo sistema al reactor de polimerización y realizar la reacción. A medida que crece la cadena de polímero, esta se irá separando de las láminas hasta dispersarlas.

la introducción de nanocompuestos<sup>d</sup> formados de la exfoliación de una organoarcilla<sup>e</sup> en una matriz de poliamida.

Precisamente son estos últimos compuestos híbridos a base de polímero y silicatos laminares los que han atraído la atención a causa de sus sorprendentes propiedades mecánicas y térmicas, con respecto a polímeros puros y materiales compuestos con rellenos convencionales. Éstos se encuentran en función de la organización de las láminas en la matriz polimérica, formando así diferentes tipos de morfología: intercalados, exfoliados o ambos. La morfología o estructura de los nanocompuestos depende no sólo de la compatibilidad entre las fases orgánica e inorgánica, sino del método de mezclado y de su dispersión.

Estos descubrimientos, así mismo, han modificado substancialmente la definición de los materiales compuestos, ampliándola significativamente. Por ser que mientras que en los compuestos tradicionales, las propiedades del material dependen únicamente de las fases polimérica e inorgánica, que no interaccionan entre ellas a no ser que se funcionalicen vía silanos, maleico, etc, en los nanocompuestos las propiedades dependen, más bien, de las interfases que se generan entre el polímero y la carga, aumentando exponencialmente algunas propiedades como las resistencias a la flexión, a la compresión, la rigidez, etc.; esto se logra cuando los tamaños de las partículas son muy pequeños, la superficie específica aumenta considerablemente, las tensiones superficiales entre las dos fases se aproximan y se crean atracciones que ligan mucho más la interfase [9-11].

La rápida expansión de las mezclas poliméricas está generando muchos e interesantes materiales novedosos con nuevas propiedades en el hule natural, ya que al ser el principal exponente de la industria de los polímeros, ha ayudado a desarrollar muchos nuevos materiales, al ser mezclado con hules sintéticos no polares como lo es el hule butadieno estireno, hule butadieno, y con el hule etileno propileno dieno y hules polares como el hule acrilonitrilo butadieno y el hule cloropreno. En estos estudios se ha observado que las mezclas hule natural/hule estireno y hule natural/hule butadieno han demostrado ser compatibles o miscibles, mientras que las mezclas hule natural/hule etileno propileno dieno, hule natural/hule acrilonitrilo butadieno y hule natural/hule cloropreno han demostrado a sí mismas que son mezclas incompatibles o inmiscibles [12].

---

(d) En los compuestos poliméricos de tipo convencional (a los cuales se ha agregado un componente inorgánico no nanoestructurado) hay una separación total a nivel macroscópico entre las fases orgánica e inorgánica, lo que representa una limitación al mejoramiento de los materiales poliméricos; a diferencia de un nanocompuesto polimérico que es un material caracterizado por una dispersión homogénea de partículas de relleno de dimensiones nanométricas en el interior de una matriz polimérica.

(e) Las arcillas se han utilizado a través del tiempo como sistemas adsorbentes, por su alta área superficial específica y su capacidad de adsorción de moléculas orgánicas que son solubles en agua, polares o de actividad catiónica baja, definiendo así su naturaleza hidrofílica. Los sistemas arcilla-polímero consisten en capas de silicatos, tales como montmorillonitas, de uno a pocos nanómetros de espesor y de cientos a miles de nanómetros de longitud.

Por último, dentro de las características principales, cabe el mencionar los distintos efectos que se dan entre los diferentes agentes de curación en las propiedades finales de compuestos poliméricos, y que por mucho difieren de las características iniciales conocidas desde su descubrimiento en 1839 por parte de Charles Goodyear [13]. Se ha encontrado en los trabajos de Zhao [14] y Unnikrishnan [15], que la adición de pequeñas cantidades de azufre como coagente en un sistema de curado con peróxido mejora significativamente las propiedades mecánicas de mezclas poliméricas. También es el caso de la investigación realizada por Alzorriz [16], donde se han observado las distintas propiedades dinámicas entre los diversos sistemas de entrecruzamiento y los mecanismos que los producen.

En el presente trabajo se estudiará el comportamiento de distintas muestras obtenidas a partir de una disolución hule natural/hule acrilonitrilo butadieno a una proporción 25:75, en las cuales se dispersaron distintas arcillas modificadas a escala nanométrica. Su caracterización se realizó por: difracción de rayos X, espectroscopia de infrarrojo, resonancia magnética nuclear y análisis térmicos, así como la investigación de algunas de sus propiedades mecánicas, térmicas, morfológicas y reológicas.

## 1.2. Alcances de esta investigación

En vista del poco interés puesto en la realización de mezclas inmiscibles entre elastómeros, se ha tenido en cuenta los factores y agentes que intervienen dentro de la síntesis de compuestos nanoestructurados polímero-arcilla, que ofrecen una amplia variedad de efectos en sus propiedades mecánicas, térmicas y de resistencia físicas y químicas, esto ha planteado la hipótesis siguiente en la presente tesis:

*“Se puede obtener un material compuesto nanoestructurado de una mezcla inmiscible de dos elastómeros que tienen dos polaridades distintas, en un proceso de curado mixto; para así obtener propiedades mecánicas semejantes o mejoradas a las que presenta el hule natural sin vulcanizar”*

teniendo en cuenta lo anterior dentro de la investigación, se plantearon los siguientes objetivos:

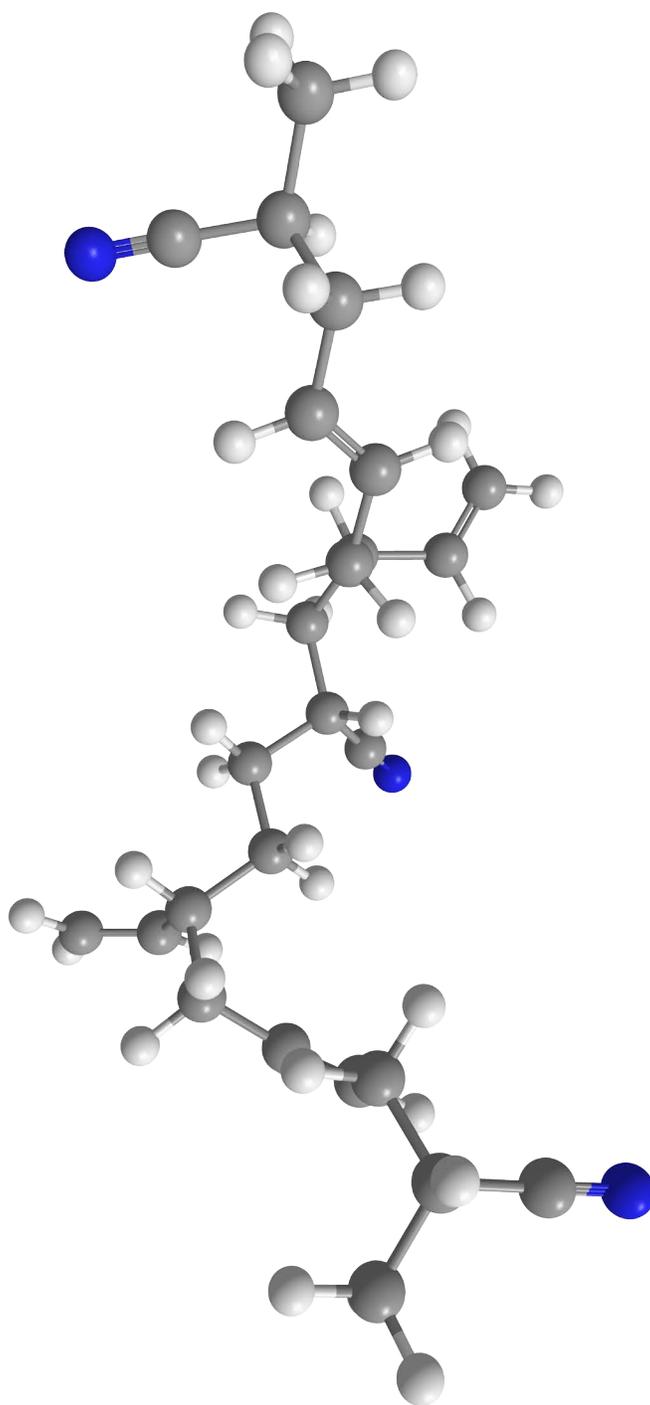
### a. Objetivo general

*“Sintetizar y caracterizar a un material nanocompuesto a partir de una mezcla de hules en disolución con agregados nanoestructurados de arcillas orgánicamente modificadas, dispersas en una matriz polimérica de dos elastómeros inmiscibles, y curadas por un proceso mixto.”*

### b. Objetivos particulares

- Modificación de la distancia interplanar de la arcilla con distintos tipos de aminos y de un aminoácido.
- Evaluación del efecto de la concentración de los distintos disolventes y de mezclas de disolventes en la mezcla polimérica.
- Análisis de la arcilla en la matriz polimérica en la mezcla en disolución.
- Determinación de los parámetros de procesamiento necesarios en la obtención de una capa delgada y homogénea del nanocompuesto a partir de una disolución.
- Análisis del nanocompuesto, por medio de difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión y de barrido.
- Estudio de las propiedades mecánicas y térmicas del nanocompuesto obtenido.

A continuación los siguientes temas a tratar se irán explicando en forma amplia e independiente, para tener una mejor comprensión de la relaciones estructura-propiedades de los nanocompuestos preparados y caracterizados.



## 2. Antecedentes

---

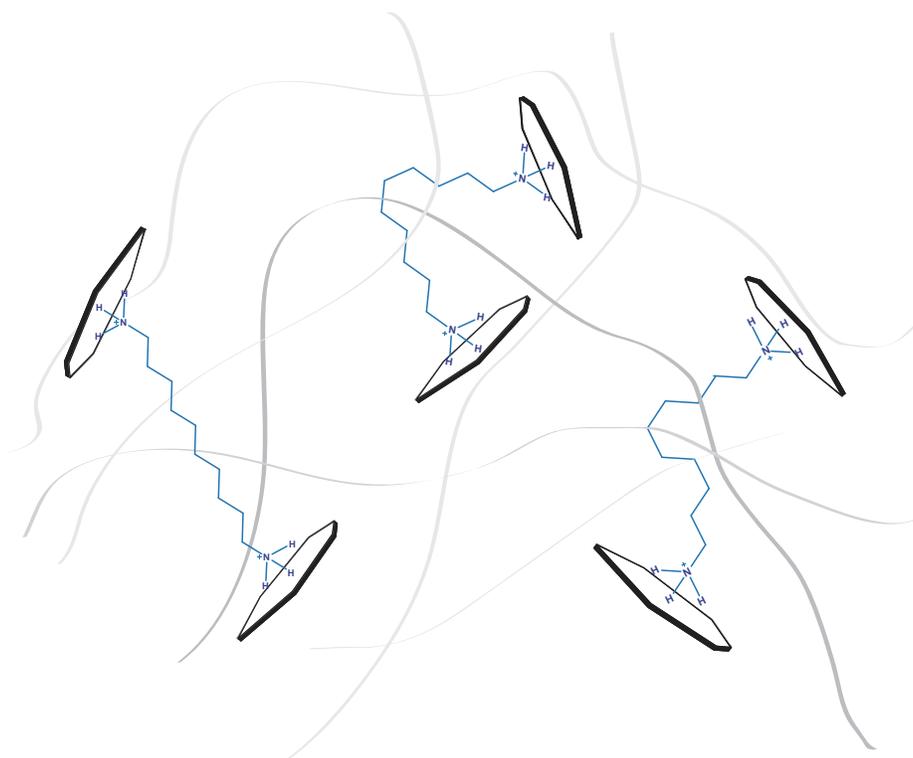
*"Hostiles principios te atacan, y solo la fuerza interior con la que resistas a sus ataques te podrá salvar del oprobio y la ruina. Trabajando aquí, superarás tu período de aprendizaje: la fe y el conocimiento te llevarán a la próxima meta, si te mantienes firme en lo que habras de hacer"*

*El caldero de oro, E. T. A. Hoffmann*

---

## 2.1. Nanocompuestos

Un nanocompuesto se define como un material sólido polifacético, donde una o varias de las fases tiene al menos una dimensión espacial, con un valor menor a los 100 nanómetros, o que se conforme de estructuras dispersas a escala nanométrica entre las distintas fases con cierto grado de orden. En un sentido más amplio, esta definición puede incluir distintos tipos de medios, pero llega a ser más usual el significado dado a los materiales formados por la combinación de una fase dispersa nanodimensional dentro de una fase continua o matriz siendo cualesquiera la naturaleza de las fases continua y dispersa.



**Figura 2.1.** Representación esquemática de un material nanocompuesto polimérico. (Usuki<sup>[1]</sup>, 2005.)

### 2.1.1. Nanocompuestos poliméricos

Tradicionalmente, los polímeros han sido modificados con cargas minerales y refuerzos, con el objetivo de mejorar algunas de sus propiedades, principalmente sus propiedades mecánicas. En este sentido, son muchos los estudios que describen la incorporación de silicatos como mica, talco, arcillas, sílice precipitada o vidrio, óxidos metálicos (de titanio, aluminio o magnesio) u otros compuestos como carbonato de calcio, negro de carbono, etc. En caso de que las partículas presenten una dispersión a nivel nanométrico, el compuesto polimérico resultante recibe el nombre de “nanocompuesto polimérico”. Las partículas habitualmente utilizadas como precursoras de nanocompuestos poliméricos se suelen clasificar en función de su forma, así pues, éstas pueden ser: esférica, laminar o fibrosa.

Investigaciones llevadas a cabo hasta la fecha, muestran como algunas de las propiedades en los nanocompuestos son superiores a las de compuestos de composición similar. Algunas de estas mejoras son: una mayor rigidez, mayor resistencia al esfuerzo, estabilidad térmica, disminución de la permeabilidad a los gases y mejora de su comportamiento frente a la llama. En general, las ventajas de las cargas nanométricas respecto a las convencionales se podrían resumir en: “mejores propiedades térmicas, mecánicas, químicas, eléctricas, manteniéndose la transparencia del polímero y presentando una alta eficacia a bajas concentraciones de arcilla (< 10 %)”.

#### **a. Compuestos laminares precursores de nanocompuestos**

Los compuestos laminares, de forma general, engloban a sólidos que poseen átomos firmemente ligados entre sí en dos direcciones del espacio formando láminas (planos) y débilmente ligados en la dirección perpendicular a dichas láminas, como las arcillas. El espacio entre láminas se conoce normalmente como región interlaminar o galería. Si las láminas poseen carga eléctrica como consecuencia de sustituciones isomórficas de iones de distinta carga en la red, entre láminas adyacentes se sitúan iones de carga contraria, normalmente solvatados por agua u otras moléculas polares, para alcanzar la neutralidad electrónica de la estructura. En este caso se forman compuestos laminares apilados entre los que se incluyen diferentes tipos de arcillas e hidróxidos dobles laminares.

A pesar de que los compuestos laminares tienen tamaños de partícula del orden de pocas micras, su naturaleza laminar potencialmente exfoliable, da lugar a una dispersión de estructuras laminares individuales de gran relación de aspecto, haciendo que sean considerados como precursores de nanocompuestos.

#### **b. Estrategias de preparación de nanocompuestos poliméricos**

La preparación de nanocompuestos poliméricos a partir de partículas laminares debe suponer la “rotura” de la estructura primaria de las partículas generándose una exfoliación y dispersión homogénea de las laminillas en el polímero. Para conseguir dicha exfoliación y que se puedan desarrollar nanocompuestos con buenas propiedades mecánicas, son necesarias dos condiciones:

- Separar suficientemente las laminillas de las partículas en el polímero para aumentar la superficie de contacto con la matriz, mejorándose por tanto los efectos como carga reforzante y pasar a una partícula de dimensiones nanométricas.
- Controlar la afinidad interfacial entre la superficie de la arcilla y el polímero, para así conseguir una buena interacción de las láminas con el polímero.

Una vez que se obtiene el compuesto laminar expandido, es necesario utilizar un método de mezclado con el polímero adecuado que conduzca a la formación de un nanocompuesto con exfoliación de las laminillas. Aunque en la literatura se describen básicamente tres estrategias para la preparación de nanocompuestos: polimerización “*in situ*”, mezclado en disolución y mezclado en fundido, sólo se usó el mezclado en disolución para la síntesis de los nanocompuestos en la presente investigación.

### **c. Mezclado en disolución**

En este procedimiento, el compuesto laminar expandido es dispersado en una disolución del polímero con el que se desee mezclar, para favorecer la entrada de las macromoléculas en el espacio interlaminar. Seguidamente se procede a la evaporación del disolvente, con lo que se provoca la precipitación del polímero incorporado entre las laminillas del compuesto inorgánico.

Aunque a priori este procedimiento es sencillo, resulta complicado en la práctica encontrar un disolvente capaz de disolver completamente el polímero y que disperse completamente el compuesto laminar. Este método es indicado para la intercalación de polímeros con baja o nula polaridad y facilitar la producción de películas finas con las cadenas de polímero y las láminas de los compuestos inorgánicos orientados. Sin embargo, desde el punto de vista comercial, este método tiene el inconveniente del uso de disolventes orgánicos.

### **d. Microestructura de los nanocompuestos**

Una vez preparado el nanocompuesto, y en función de las interacciones que existan entre las cadenas poliméricas y las partículas laminares, se pueden obtener básicamente tres tipos de estructuras extremas que se resumen en:

- Microcompuesto: en este caso no se consigue preparar con éxito el nanocompuesto, ya que el compuesto laminar mantiene su estructura primaria en el polímero, dando lugar a una separación de fases.
- Intercalada: el polímero se encuentra alojado entre las laminillas formándose una estructura con cierto orden en la que se alternan un espacio interlaminar en el que se aloja el polímero (de naturaleza orgánica) y las laminillas del compuesto (de naturaleza inorgánica).
- Exfoliada: en este caso, las partículas pierden su estructura original con las laminillas apiladas para pasar a una estructura en la que las laminillas quedan exfoliadas y homogéneamente dispersas en el polímero.

## 2.2. Elastómeros, elasticidad y entrecruzamiento

Una de las características únicas, y la más importante de los polímeros elastómeros (de la cual se deriva su nombre), es su capacidad de experimentar deformaciones elásticas grandes. Es decir, se puede estirar o comprimir, para luego volver a su forma original de una manera reversible. Las teorías que explican esta alta elasticidad como característica, han pasado por tres fases distintas: un desarrollo temprano de un modelo molecular (por medio de lo que se observaba experimentalmente en los hules se logró relacionar las características moleculares presentes en los elastómeros), el acercamiento generalizado (haciendo uso de consideraciones simétricas que son independientes de la estructura molecular adquiridas de la teoría mecánica de medios continuos), y una nueva valoración crítica (donde las teorías cuantitativas se fundaron de acuerdo a las premisas básicas observables de sus propiedades moleculares).

### a. Elasticidad de una sola molécula

Uno de los requisitos esenciales para que una sustancia sea parecida al hule, es que su estructura molecular consista en cadenas largas y flexibles. Las moléculas en sí mismas deben, por lo tanto, tener una “cadena principal” de muchos enlaces sencillos de valencia no colineales, sobre los cuales la rotación rápida sea posible como resultado de una perturbación térmica. Tales moléculas cambian su forma de una manera fácil y continua a temperaturas normales, debidas al movimiento Browniano<sup>a</sup>. En un estado libre de tensión, su conformación molecular se encuentra al azar, pero al aplicarse una fuerza de tensión, estas de alguna forma toman conformaciones orientadas, si estas fuerzas son aplicadas en los puntos terminales de sus cadenas. Una de las primeras preguntas a considerar, entonces, es la relación entre las fuerzas de tensión aplicadas y la separación total del radio existente en su cadena principal, promediadas en un intervalo de tiempo, o sobre la gran cantidad de cadenas en un instante en el tiempo.

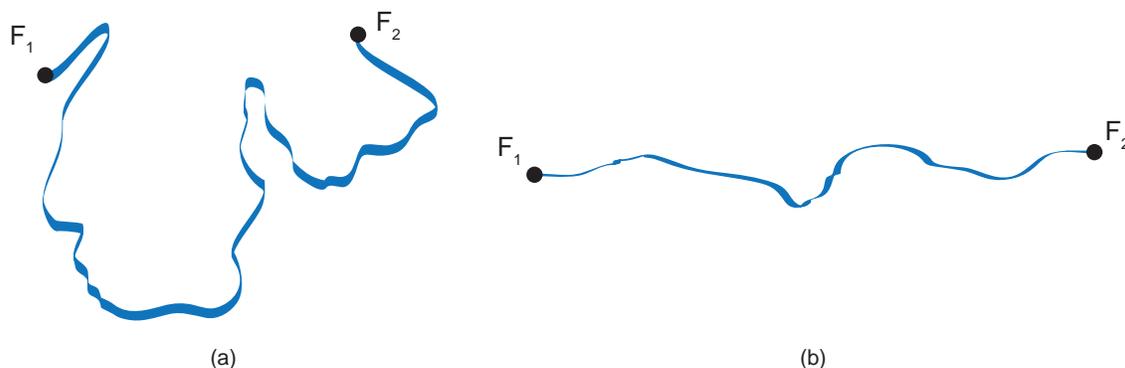
Las cadenas en aislamiento toman una gran variedad de conformaciones<sup>b</sup> (ver fig. 2.2), gobernadas por tres factores: la estadística, de sus procesos al azar; las preferencias, por ciertas secuencias en sus arreglos de enlace debido a restricciones esteéricas y energéticas dentro de la

---

(a) El movimiento browniano recibe su nombre en honor al escocés Robert Brown biólogo y botánico quien observa este fenómeno en 1827, el cual es un movimiento aleatorio que se observa en algunas partículas microscópicas que se hallan en un medio fluido. El movimiento aleatorio de estas partículas se debe a que su superficie es bombardeada incesantemente por las moléculas (átomos) del fluido sometidas a una agitación térmica. Este bombardeo a escala atómica no es siempre, ni completamente uniforme y sufre variaciones estadísticas importantes. Así la presión ejercida sobre los lados puede variar ligeramente con el tiempo provocando el movimiento observado.

(b) Aunque los terminos de configuración y conformación son usadas algunas veces de forma intercambiable, el presente ha adquirido un significado especial en la estereoquímica orgánica y designa estructuras esteéricas específicas. La palabra conformación es utilizada aquí para denotar una configuración de moléculas en las cuales alcanzan a tener enlaces sencillos por rotación en la columna principal de un polímero.

molécula; y la exclusión de algunas conformaciones hipotéticas, las cuales requerirían de partes de la misma cadena en ocupar el mismo volumen en el espacio. En suma, las conformaciones cooperativas; son las preferidas por razones de ocupar espacios en las disoluciones concentradas o en el estado basal de su matriz.



**Figura 2.2.** Conformación molecular (a) al azar y (b) ordenado u orientado en una cadena polimérica que se puede dar en la cadena principal de un elastómero. Los puntos  $F_1$  y  $F_2$ , sólo denotan los puntos terminales dentro de un segmento de cadena. (Gent<sup>[4]</sup>, 1958.)

Flory ha sostenido que la exclusión del volumen a ocupar (fuerzas de repulsión), para una cadena aislada en su estado basal está bien balanceada en la matriz por el ambiente externo (fuerzas de repulsión) propiciada por cadenas similares, y que el factor de la exclusión puede, por lo tanto, no hacerse visible en el estado sólido. La observación directa de las dimensiones de una cadena sencilla en una matriz por la dispersión de neutrones inelásticos, puede dar valores completamente constantes en las dimensiones de una cadena imperturbada obtenida a partir de disoluciones diluidas en disolventes teta<sup>6</sup>, aunque los efectos intermoleculares puedan torcer la aleatoriedad local de la conformación final de una cadena.

### **b. Elasticidad de la red tridimensional de las moléculas del polímero**

Alguna clase de estructura permanente es necesaria para obtener un sólido coherente y prevenir así el flujo “acuoso” de moléculas en un elastómero. Este requisito se cumple al incorporarse una pequeña cantidad de enlaces químicos intermoleculares (entrecruzamientos) para hacer una amplia red molecular tridimensional. Tales entrecruzamientos se asumen generalmente para formar las posiciones más probables, de tal modo que las secciones largas de las moléculas entre sí mismas tengan el mismo espectro de las longitudes de punta a punta que un sistema similar de moléculas desentrelazadas tendría.

(c) Estos disolventes (deficientes), en los cuales las fuerzas de repulsión que se dan entre los distintos segmentos de las moléculas de un polímero están balanceadas por las repulsiones debidas a los distintos segmentos del polímero y las moléculas del disolventes.

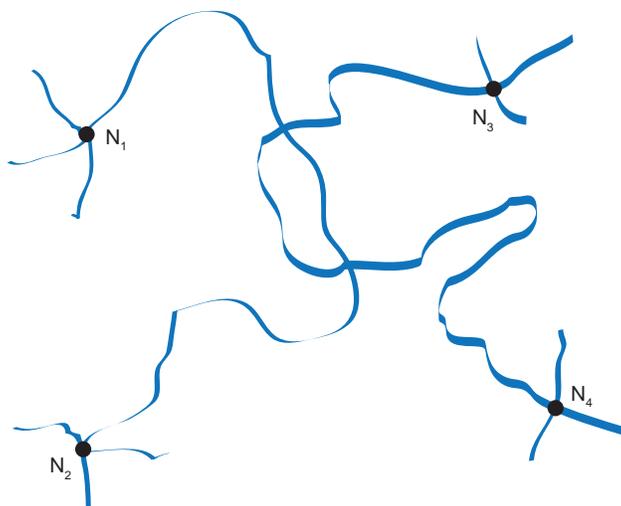
Bajo el movimiento Browniano, cada sección molecular toma una gran variedad de conformaciones, conservándose los nodos de entrecruzamiento.

Los polímeros de peso molecular elevado forman enmarañamientos por entrelazamientos moleculares, con una distancia en su estructura molecular característica de su estado basal. Algunos valores representativos del peso molecular ( $M_e$ ) entre los sitios de enmarañamiento se dan en tabla 2.1. Así, un polímero fundido de elevado peso molecular mostrará un comportamiento transitorio parecido al hule, incluso en la ausencia de cualquier enlace intermolecular permanente.

**Tabla 2.1.** Valores representativos del peso molecular promedio  $M_e$  entre enmarañamientos para distintos polímeros fundidos.

Polímero	$M_e$
Polietileno	4,000
cis-1,4-polibutadieno	7,000
cis-1,4-poliisopreno	14,000
Poli(isobutileno)	17,000
Poli(dimetilsiloxano)	29,000
Poliestireno	35,000

Internamente en un hule entrecruzado, como se observa en la figura 2.3, muchos de estos enredos se traban permanentemente entre mayor sea el grado del entrecruzamiento. [7]



**Figura 2.3.** Esquema de un enmarañamiento permanente.  $N_n$  sólo denota los nodos de los entrecruzamientos entre las cadenas poliméricas. (Gent<sup>[10]</sup>, 1958.)

### 2.2.1. Determinación de la densidad de entrecruzamiento

Una de los primeros estudios que se llevaron a cabo para la determinación de la densidad de entrecruzamiento (N) en los polímeros las llevó a cabo P. J. Flory. Como los hules se hinchan con líquidos, estas cadenas se expanden, ordenándose hacia a fuera. La teoría del equilibrio por hinchamiento de Flory y Rehner nos da la siguiente ecuación:

$$-\ln(1 - V_2) + V_2 + \chi_1 V_2^2 = V_1 N [V_2^{1/3} - V_2/2]$$

donde  $V_2$  es el volumen de la fracción del polímero en la masa hinchada,  $V_1$  es el volumen molar del disolvente, N es el número de la red de cadenas por segmento enlazadas de ambos términos por el entrecruzamiento, y  $\chi_1$  es el parámetro de interacción entre el disolvente y el polímero de Flory-Huggins. Esta fórmula permite el cálculo del número de entrecruzamientos, N (mol/cm<sup>3</sup>), por medio de los datos obtenidos del hinchamiento del polímero.

Otra forma de calcular N, la cual se utiliza en el presente estudio es, a través de la teoría de la elasticidad del hule. En su estado relajado, las cadenas poliméricas en un elastómero forman enrollamientos al azar. Al tensionarse con una carga específica, las cadenas se deforman internamente, y se reduce su entropía conformacional. Esta entropía reducida es la causante de que una banda de hule se contraiga al dejar de aplicar una tensión sobre ella. Este fenómeno es idéntico al incremento de la entropía de un gas bajo presión cuando es liberado. La ecuación de estado para un elastómero puede ser escrita como:

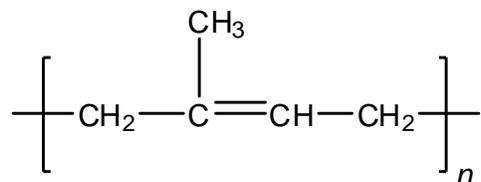
$$\sigma = NRT (\alpha - 1/\alpha^2)$$

donde  $\sigma$  es la tensión en Pa, N es el número de los segmentos en la cadena activa por unidad de volumen en mol/m<sup>3</sup>, R es la constante de los gases ideales (8.314 J/mol·K), T es la temperatura en K, y  $\alpha$  es la extensión de la proporción  $L/L_0$ . La deformación es  $(L-L_0)/L_0$  o  $\alpha-1$ . [8-11]

## 2.3. Hule natural

El hule natural o caucho es un hidrocarburo elástico, que en estado natural aparece en forma de partículas cargadas negativamente y de diámetros que se sitúan entre los 0.5 y 3.0  $\mu\text{m}$ , dentro de una suspensión coloidal en el látex<sup>d</sup> de las plantas productoras. El hule natural, que con frecuencia presenta un tono blanquecino, también puede llegar a ser incoloro.

El hule natural se define como un polímero conformado por unidades monoméricas del 2-metil-1,3-butadieno o isopreno (ver fig. 2.4), cuyo grado de polimerización promedio es de 2,500 a 4,500. En el hule natural se pueden hallar en dos formas isómeras, diferenciadas por el tipo de unión (que puede ser cis o trans) entre las unidades isoprénicas fundamentales. Mientras la forma cis es la constituyente del hule natural<sup>e</sup>, la trans es propia de la gutapercha<sup>f</sup> y la balatá<sup>g</sup>, considerados cauchos de menor importancia al tener propiedades diferentes y una utilidad más reducida. El hule natural en bruto obtenido de otras plantas suele estar contaminado por una mezcla de resinas que deben extraerse para que el hule natural sea apto para su consumo.



**Figura 2.4.** Estructura del hule natural.

### 2.3.1. Estructura del hule natural y su influencia sobre sus propiedades

El hidrocarburo que compone al hule natural consiste de unidades de cis-1,4-poliisopreno lineal en más del 99.99%. El promedio del peso molecular del poliisopreno en el hule natural tiene intervalos de entre los 200,000 a los 400,000 con una amplia distribución de pesos moleculares. Esto corresponde acerca de 3,000 a 5,000 unidades de isopreno por cada cadena de polímero. El resultado de esta amplia distribución en el peso molecular del hule natural, hace que tenga un excelente comportamiento en su procesamiento.

(d) El látex natural es una suspensión acuosa coloidal compuesta de grasas, ceras y diversas resinas gomosas obtenida a partir del citoplasma de las células laticíferas presentes en algunas plantas angiospermas y hongos. Es frecuentemente blanco, aunque también puede presentar tonos anaranjados, rojizos o amarillentos dependiendo de la especie, y de apariencia lechosa.

(e) Proviene principalmente de las plantas euforbiáceas, del género *Hevea*, en especial de la especie *Hevea brasiliensis*. Otras fuentes son: la especie *Castilla elastica* (ulcuahuitl o árbol del hule), algunas especies del género *Ficus* (principalmente la *Ficus benghalensis*, *Ficus religiosa*, y *Ficus lutea*), la especie *Funtamia elastica*, la especie *Hancornia speciosa*, algunas especies del género *Landolphia* (principalmente la *Landolphia gummifera*, y la *Landolphia kirkii*), la especie *Parthenium argentatum* (guayule), la especie *Urceola elastica*.

(f) Proviene de árboles del género *Palaquium*, particularmente de la especie *Palaquium gutta*.

(g) Proviene de árboles de la especie *Manilkara bidentata*.

Si el hule natural se calienta por encima de los 300 °C, ocurre una destilación destructiva. Si la velocidad de calentamiento es rápida, más del 95% del destilado será dipentano e isopreno. A temperaturas de entre 675 y 800 °C, a un vacío de 15 mbar, más del 58% del producto obtenido será isopreno.

El poliisopreno es un hidrocarburo insaturado, el cual tiene un doble enlace por cada unidad de isopreno. Estos dobles enlaces y los grupos  $\alpha$ -metilenos son los grupos reactivos en una vulcanización con azufre, de modo que los dobles enlaces son el prerrequisito para que se lleve a cabo la reacción de vulcanización por azufre. Los dobles enlaces también pueden reaccionar fácilmente con otros agentes oxidantes, como lo son los peróxidos, peroxoácidos, permanganato de potasio, ozono, cloro, etc., lo que contribuye a su degradación y desgaste natural. En un proceso de masticación<sup>h</sup>, el peso molecular de un hule muy duro se rompe para facilitar el procesamiento del material. La masticación en el hule natural es esencial para hacer compuestos industriales, los cuales ayudan a mezclar a los hules con rellenos y con sustancias químicas específicas.

Con tan solo un 1% de oxígeno como límite, el hule natural es finalmente degradado e inútil. El proceso de degradación es autocatalizado e iniciado por pequeñas cantidades de oxígeno que deben de ser inhibidas por químicos especiales llamados estabilizadores o antioxidantes. El hule natural contiene naturalmente cierta cantidad de antioxidantes, y por esto es estable por periodos largos de almacenamiento en contacto con el aire a temperatura ambiente. Sin embargo, si el almacenamiento es a altas temperaturas y se expone a la luz, el hule natural se oxida para formar hidroperóxidos por radicales del oxígeno.

### **a. Propiedades físicas**

La gravedad específica del hule natural en su estado bruto es de 0.934 a una temperatura de 20 °C, y ésta aumenta a medida que el hule se congele o se estire. A volumen constante, el calor de combustión es de 44.16 kJ/g y el calor específico es de 0.502 kJ/g a 20°C. El hule natural, después de ser purificado a través de una extracción con acetona, tiene un índice de reflexión desde 1.5215 hasta 1.5238 a una temperatura de 20 °C.

El hule natural en películas delgadas absorbe luz a una longitud de onda corta menor de 3,100 Å (dándose una completa absorción por debajo de los 2,250 Å). Las propiedades eléctricas en el hule natural están determinadas por las impurezas solubles del agua. En primera instancia, su resistividad específica es de  $1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$  en películas delgadas y de  $2 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$  en el crepé.

---

(h) Es un proceso de mezclado a altas fuerzas de corte y bajo la influencia de pequeñas cantidades de oxígeno, donde se lleva a cabo una ruptura y separación de las cadenas en el polímero.

El hule natural puede ser deformado de manera reversible, lo cual es una de sus características significativas de su comportamiento elástico. Sin embargo, esta deformación puede llegar a ser complementada por algunas deformaciones plásticas, las cuales desaparecen después de la vulcanización. Después de esto, el hule se transforma a un estado elastomérico verdadero. Cuando el hule es deformado, exhibe un comportamiento térmico único, el cual es referido como efecto Gough-Joule, como resultado de la elasticidad entrópica.

Si el hule natural es enfriado muy lentamente de 10 a los  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ , éste se vuelve opaco y pierde su elasticidad. Esto debido a una cristalización parcial. Cuando el hule natural se estira a más de un 80% de su longitud original, llega a ocurrir una cristalización por la orientación de sus cadenas (cristalización por tensión). Esto se puede observar en patrones de difracción de rayos X. La cristalización mejora las fuerzas intermoleculares atractivas, y refuerza la resistencia del polímero.

En el hule natural sin entrecruzar puede llegar a deformarse, sin que se rompa, entre un 800 hasta un 1000 % de su tamaño original. A fuerzas de tensión de valores altos, las deformaciones son totalmente reversibles; mientras que cuando se somete a fuerzas de tensión de valores bajos, algunas de estas deformaciones permanecen al retirar la fuerza de tensión. Después de un tiempo de extensión considerable o después de ser calentado, esta deformación puede todavía mantenerse. Sin embargo, la recuperación a su estado original en la muestra se retarda. Por esta recuperación incompleta, se puede observar que las curvas de esfuerzo-deformación y de recuperación no coinciden. Esta histéresis es también muy mencionada en los vulcanizados.

### ***b. Comportamiento en disolventes***

Una de las características propias del hule es su comportamiento ante los disolventes. En la mayoría de los disolventes orgánicos, el hule se hincha de manera considerable para formar disoluciones de alta viscosidad o geles. Los enlaces físicos entre las cadenas poliméricas se rompen en este proceso. La viscosidad intrínseca de esta disolución es alta, si el hule no ha sido degradado (o masticado).

### ***c. Mezclas con otros polímeros***

Ya que el hule natural es no polar, puede mezclarse con un gran número de hules no polares. Para poder alcanzar una buena compatibilización<sup>i</sup> entre los polímeros a mezclar con el hule natural,

---

(i) Para definir la interacción entre las fases de un compuesto polimérico se emplean los términos de miscibilidad y compatibilidad. La miscibilidad se refiere a la solubilidad termodinámica y esto se logra cuando la energía libre asociada a la mezcla es negativa; mientras que la compatibilidad se define en términos operacionales y esta se da alrededor de su miscibilidad en la técnica y escala usada.

es necesario que éste sea masticado o degradado primero o que sea de baja viscosidad.

### **2.3.2. Propiedades del hule natural vulcanizado**

Los vulcanizados del hule natural combinan un intervalo y nivel de propiedades únicos, el cual es de gran interés desde la perspectiva tecnológica. Esto se debe a que el hule natural tiene una gran resistencia a las fuerzas de tensión, una muy buena contracción por relajación, muy buena flexibilidad a temperaturas bajas y excelentes propiedades dinámicas.

#### ***a. Propiedades mecánicas***

Los vulcanizados del hule natural se pueden formular en una amplia variedad de grados de dureza, desde los más suaves (mediciones en Shore A), hasta los más duros (mediciones en Shore D). La resistencia a la tracción de los vulcanizados del hule natural llegan a ser de alrededor de los 20 MPa, debidas al efecto de su cristalización por tensión; y en el caso de adicionar cargas de refuerzo, llegan a alcanzar los 30 MPa. Aún a grandes temperaturas, los vulcanizados del hule natural tienen una buena respuesta al esfuerzo de tracción. La deformación máxima depende, en gran medida, de la naturaleza y cantidad de cargas en la formulación del compuesto y en el grado de la vulcanización, que generalmente es de alrededor de 500 hasta 1000%, o aún superior.

La resistencia a la ruptura en el hule natural es muy buena y, en muchos de los casos, mejor que el de los hules sintéticos. Esto se debe a la influencia de la cristalización por tensión en el hule natural. La contracción por relajación en el hule natural es muy buena; aún con la adición de pequeñas cantidades de ZnO se obtiene una contracción de hasta un 70% (o más) al relajarse, pero a medida que se adicionan cargas de refuerzo, este valor disminuye.

#### ***b. Propiedades de amortiguamiento y resistencia a la fatiga dinámica***

Las propiedades elásticas se manifiestan a muy bajos valores de amortiguamiento (baja histéresis), y de un bajo aumento de calor en deformaciones dinámicas. Lo que califica al hule natural para productos de aplicaciones dinámicas. La resistencia a la fatiga dinámica en los vulcanizados de hule natural son también excelentes.

#### ***c. Resistencia al envejecimiento y al calor***

La resistencia al calor en los vulcanizados del hule natural es insuficiente para muchas de las aplicaciones técnicas. Acorde a las pruebas de la Asociación Alemana de Ingenieros, la resistencia al calor es medida por la temperatura a la cual un vulcanizado tiene un por ciento de deformación máxima por encima del 100%, que se mantiene después de 20,000 horas de exposición (2 años).

En un vulcanizado de hule natural, la resistencia al calor es de alrededor de entre 60 y 70 °C.

La resistencia al envejecimiento en los vulcanizados de hule natural no son tan buenos en comparación de los vulcanizados de los distintos hules de estireno.

La resistencia al medio ambiente y al ozono en el hule natural, después de haber sido vulcanizado, es insuficiente. Este puede prevenirse al adicionarse cargas especificas para detener este tipo de degradación, pero no son competitivas ante los vulcanizados de hules de cadenas saturadas. Esto debido a la reactividad de los enlaces dobles del hule natural.

#### ***d. Flexibilidad a bajas temperaturas***

Aún sin la adición de aditivos especiales, la flexibilidad a bajas temperaturas de los vulcanizados del hule natural son mejores que muchos de los hules del estireno, sólo superado por los vulcanizados con hules de butadieno y de los hules de siliconas.

#### ***e. Resistencia al hinchamiento***

Al ser de naturaleza no polar, el hule natural hace que sus vulcanizados tengan poca resistencia a hincharse en disolventes no polares. Cuando está en contacto con aceites minerales, benceno o gasolina, los vulcanizados con hule natural incrementan su volumen por varios cientos respecto al volumen original. Sin embargo en alcoholes, cetonas y esterres su hinchamiento es poco.

#### ***f. Propiedades eléctricas***

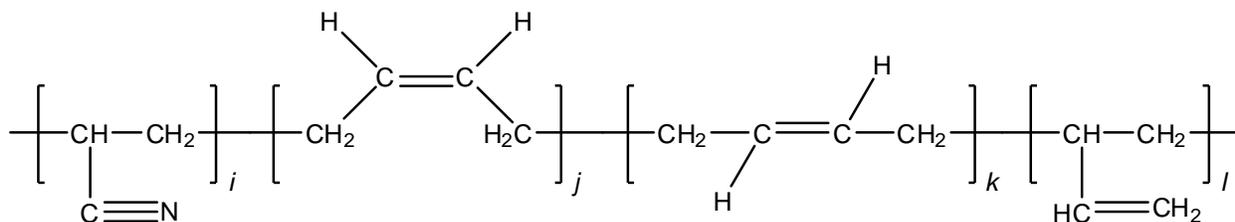
Cuando ha sido formulado correctamente, las propiedades eléctricas de un vulcanizado con hule natural llegan a ser únicas. Al tener una resistividad especifica de  $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$  le permite ser utilizado como aislante eléctrico. [12]

## 2.4. Hule nitrilo

El hule acrilonitrilo butadieno o hule nitrilo es un hule sintético obtenido de la copolimerización entre el acrilonitrilo y el butadieno. Llamado comúnmente hule nitrilo y es uno de los elastómeros típicos con resistencia a aceites.

El hule nitrilo se sintetizó a partir de los estudios realizados de la copolimerización del butadieno y otros monómeros, a partir de una catálisis via radicales libres en I.G. Farbenindustrie AG (Leverkusen, Alemania). En 1930 fue llevada a cabo la primera copolimerización del acrilonitrilo y el butadieno por E. Konrad, E. Tschunkur y P. Stoecklin quienes reconocieron las ventajas técnicas especiales de los vulcanizados del hule nitrilo, los cuales, a diferencia del hule natural y del hule butadieno estireno, no se hinchan al contacto con gasolina, aceites o grasas. La producción a gran escala del hule nitrilo comenzó en 1934 en Alemania, en 1939 en U.S.A. (Goodrich), en 1954 en Japón (Zeon) y, después de eso, en muchos otros países. La mayoría del hule nitrilo es para procesos en frío, aunque todavía se produce una cierta cantidad del hule nitrilo para procesos en caliente.

Se producen gran número de grados de hule nitrilo. Su contenido de acrilonitrilo oscila entre un 15 a un 53% en peso. La fórmula estructural del hule nitrilo es la siguiente:



**Figura 2.5.** Estructura del hule acrilonitrilo butadieno; de izquierda a derecha se observa al monómero del acrilonitrilo, y los distintos isómeros del butadieno (el cis-1,4-butadieno, el trans-1,4-butadieno y el 1,2-butadieno).

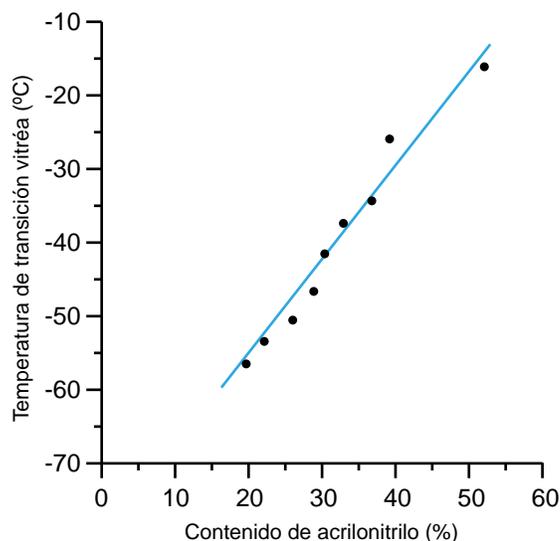
En 1985, la capacidad de producción global del hule nitrilo fue de alrededor de 0.508 millones de toneladas, las cuales representan bastante, un 4.1% de la capacidad total de hules sintéticos. En los últimos años, el uso del hule nitrilo ha estado en riesgo por la demanda de una mayor resistencia al calor. Después de esto, se han hecho un gran trabajo de investigación para mejorar la resistencia al calor del hule nitrilo, y esto también se ve reflejado en un aumento considerable en la literatura acerca del tema.

## 2.4.1. Estructura del hule nitrilo y su influencia sobre sus propiedades

### a. Contenido de acrilonitrilo

La temperatura de la transición vítrea del poliacrilonitrilo es de 90 °C, mientras que la del polibutadieno es de -90 °C, por lo que un incremento de acrilonitrilo en el polímero aumenta también la  $T_g$  del hule nitrilo (ver fig. 2.6).

Los grados del hule nitrilo disponibles en el mercado tienen un contenido de acrilonitrilo de 15 y 53%. El hule nitrilo está generalmente categorizado como de “bajo”, “medio”, “medio alto”, “alto”, y “ultra alto” contenido de acrilonitrilo.



**Figura 2.6.** Efecto del contenido de acrilonitrilo contra la temperatura de transición vítrea de los distintos copolímeros del acrilonitrilo butadieno. (Hofmann<sup>[iv]</sup>, 1994.)

La resistencia a los aceites se determina por el contenido de acrilonitrilo en el hule nitrilo. Al incrementarse el contenido de acrilonitrilo se mejora su resistencia a los aceites, pero ocasiona una pobre flexibilidad en frío. Así hay una compensación entre su resistencia a los aceites y su flexibilidad en el frío. La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del hule nitrilo puede estimarse por la siguiente ecuación:

$$T_g (\text{°C}) = 1.4(A) - 85$$

donde A denota el contenido porcentual de acrilonitrilo.

El comportamiento elástico del hule nitrilo vulcanizado es pobre a medida que la concentración del acrilonitrilo en el hule nitrilo se incrementa, pero al mismo tiempo el copolímero llega a ser más termoplástico, lo cual es ventajoso considerando la procesabilidad de los compuestos.

La concentración del acrilonitrilo en el copolímero tiene una influencia considerable en la resistencia al hinchamiento de los vulcanizados en solventes no polares, ya que las polaridades del acrilonitrilo y del butadieno son muy diferentes, y la polaridad del copolímero llega a ser muy grande con el incremento en la cantidad de acrilonitrilo.

#### ***b. Microestructura***

La temperatura de polimerización no solamente tiene una influencia sobre las ramificaciones en la cadena larga, sino también sobre la distribución de su microestructura del butadieno (cis-1,4, trans-1,4, y 1,2). En primera instancia, un polimerizado de hule nitrilo a 28°C con el 36% en peso de acrilonitrilo en el polímero, tiene una componente de butadieno con una microestructura de distribución al azar de un 12.4% de cis-1,4-butadieno, un 77.6% de trans-1,4-butadieno, y un 10% de 1,2-butadieno.

Debido a la falta de una composición uniforme a través de las cadenas poliméricas, la formación de cristales no es posible para el hule nitrilo, ni para el hule butadieno estireno. Esta falta de cristalización por tensión (falta de reforzamiento interno) resulta en una relativa pobreza en las propiedades ténsiles de la goma vulcanizada del hule nitrilo.

#### ***c. Composición y mezclas***

La preparación de compuestos del hule nitrilo es muy similar al del hule natural y del hule butadieno estireno. La polaridad del hule nitrilo es la que determina la miscibilidad limitada con hules no polares y la compatibilidad con ciertos aditivos agregados en la composición.

#### ***d. Agentes vulcanizantes***

Los aceleradores usados convencionalmente han dado muy buenos resultados. Con peróxidos como sistema de entrecruzamiento, se obtienen bajas propiedades ténsiles, una menor resistencia a hincharse, y propiedades dinámicas pobres. Aun más, los peróxidos restringen la flexibilidad de los compuestos.

### **2.4.2. Propiedades de los vulcanizados del hule nitrilo**

#### ***a. Propiedades mecánicas***

Las propiedades elásticas de los vulcanizados dependen demasiado del grado de acrilonitrilo en el hule nitrilo, pero, en general, la elasticidad en el hule nitrilo es menor que la que se puede dar en los vulcanizados del hule natural o hule butadieno estireno. Se puede obtener una elasticidad

relativamente alta con bajo contenido de acrilonitrilo. Hules nitrilo con alto contenido de acrilonitrilo no nos dan vulcanizados muy elásticos.

#### ***b. Resistencia al hinchamiento***

Los vulcanizados del hule nitrilo, a pesar de ser polares, tienen una buena resistencia al hinchamiento cuando son sumergidos en un medio, ya sea no polar o débilmente polar, como lo son hidrocarburos, grasas, aceites minerales, o grasas animales y vegetales y aceites. La resistencia al hinchamiento depende demasiado del grado de acrilonitrilo del hule nitrilo, los componentes de la formulación, la cantidad de las cargas añadidas, el tipo y cantidad del plastificante, y el grado de vulcanización. El hule nitrilo vulcanizado también resiste el hinchamiento en alcoholes (en especial del metanol y del etanol).

#### ***c. Permeación***

Los vulcanizados del hule nitrilo son menos permeables a los gases que los de hule natural y del hule estireno butadieno. Al incrementarse el contenido de acrilonitrilo, la permeación disminuye, y con grados de acrilonitrilo alto, se aproxima al hule isopreno isobutileno o del hule epiclorohidrina oxirano, pero no al del hule del homopolímero de la epiclorohidrina. La difusibilidad en los vulcanizados en el hule nitrilo está influenciado por la cantidad y el tipo de cargas en su composición y por el grado del entrecruzamiento. Cargas con una estructura laminar, como lo es el Mistron Vapor™ reducen la permeabilidad considerablemente. La permeación de los hidrocarburos es, sin embargo, significativa en los vulcanizados del hule nitrilo.

#### ***d. Otras propiedades***

Debido a su alta polaridad, los vulcanizados del hule nitrilo tienen una conductividad considerablemente alta respecto a otros hules no polares. Así mismo, el hule nitrilo difícilmente es usado en componentes que requieren una baja conductividad eléctrica. La conductividad térmica y el coeficiente de expansión térmica son del mismo orden que el del hule natural y del hule estireno-butadieno. Las propiedades del hule nitrilo son buenas, pero los vulcanizados del hule nitrilo pueden ser dañados por la exposición al ácido sulfídrico.

#### ***e. Formulación y procesamiento***

El hule nitrilo puede ser curado con azufre o con peróxido. Los sistemas de curado para el hule nitrilo generalmente usan azufre, un donador de azufre o un peróxido. [13,14]

## 2.5. Arcillas

La arcilla<sup>j</sup> es objeto de considerable interés y ha sido usada por el hombre desde tiempos antiguos, ya que se trata de un material tradicionalmente ligado a la arquitectura y a la cerámica. El conocimiento de la naturaleza de la arcilla y su sistematización ha sido extremadamente difícil, y la razón ha radicado en el concepto mismo de la arcilla y cada uno de sus propiedades características, debidas al tamaño tan pequeño de sus partículas y los grados variables de perfección cristalina.

### 2.5.1. Clasificación de la montmorillonita como mineral de arcilla<sup>k</sup>

#### a. Silicatos

Los silicatos constituyen los minerales más importantes del suelo, alrededor del 95% de la corteza terrestre y casi un 80% de los minerales de las rocas ígneas y metamórficas están constituidos por silicatos; mientras que su proporción en las rocas sedimentarias es considerablemente inferior.

En las rocas ígneas, los silicatos se forman a temperatura y presión elevadas, tienen estructuras densas y son generalmente anhidros. Los silicatos originados en las condiciones de formación de las rocas metamórficas tienen estructuras menos densas e incluyen generalmente en su estructura redes de grupos hidroxilos o agua.

En las acciones sedimentarias, los procesos erosivos destruyen gran parte de los silicatos primarios de las rocas, originándose diferentes minerales de neoformación, con estructuras de capas, a menudo con elevada cantidad de agua de constitución y de agua absorbida. Entre ellos se incluyen los minerales de arcilla.

#### b. Filosilicatos

Clasificados dentro de los silicatos cristalinos, los filosilicatos<sup>l</sup> son minerales en capas (lla-

(j) La palabra arcilla proviene del latín “argilla” y ésta del griego “argos” o “argilos”, por el color blanco del material usado en cerámica. El término arcilla se usará preferentemente en acepción edafológica, para indicar un “producto natural, originado a partir de la meteorización de las rocas, cuyas partículas son generalmente de tamaño inferior a 2 micras, constituido principalmente por aluminosilicatos de origen secundario y componentes accesorios, primarios, secundarios u orgánicos, en el cual radica gran parte de la actividad fisicoquímica del suelo”.

(k) El término mineral de arcilla se usará para comprender esencialmente “a los aluminosilicatos hidratados cristalinos, algunos con sustitución parcial o total del aluminio por magnesio o hierro y que incluyen como constituyentes, en ciertos casos, elementos alcalinos o alcalinotérreos”.

(l) Filosilicatos (del gr. φύλλον o phyllon que significa hoja). Estos silicatos primarios se forman por polimerización en dos direcciones uniendo tres vértices de cada tetraedro con los vértices de los vecinos. Se forma de este modo una capa plana de anillos hexagonales de tetraedros, cuya unidad estructural es  $(\text{Si}_4\text{O}_{10})_n^{4-}$ . Estas capas pueden unirse entre sí mediante cationes (Al, Mg, Fe) formando enlaces muy fuertes y originando estructuras características. La distribución

mados también minerales de arcilla), se encuentran en todos los sedimentos y rocas sedimentarias, en los depósitos hidrotermales y en la mayoría de los suelos. Existen dos tipos de filosilicatos, los primarios que se originan bajo las condiciones requeridas para la formación de rocas ígneas o metamórficas; y los secundarios, que se originan por meteorización o transformación de minerales primarios o secundarios en las condiciones de alteración existentes en la superficie terrestre. Los filosilicatos, que incluyen numerosas especies, tienen como característica sobresaliente el presentar una estructura organizada principalmente con base en hojas de tetraedros de sílice ( $\text{SiO}_4$ ) y de octaedros de alúmina ( $\text{AlO}_6$ ) o  $\text{Al}(\text{OH})_6$ . En la mayoría de los filosilicatos, la disposición de los tetraedros es tal que forman una trama hexagonal o, más precisamente, pseudohexagonal, cuya unidad estructural es  $(\text{Si}_4\text{O}_{10})_n^{4-}$ . Muchas veces, por sustitución isomórfica, los tetraedros pueden ser de aluminio ( $\text{AlO}_4$ ), así como los octaedros pueden contener magnesio, hierro, o incluir otros metales, formando enlaces muy estables con estructuras características. Todos los filosilicatos son hidratados. Los minerales de arcilla están constituidos por combinaciones, en diferente proporción, de hojas tetraédricas y octaédricas en relación 1:1, 2:1 y 2:2; apiladas paralelamente una sobre otra.

Estructuralmente, los minerales de arcilla son agrupaciones de aniones, formados por apilamientos de tres, cuatro o seis planos de oxígenos o hidroxilos, siendo las fuerzas que asocian los constituyentes de estas capas (cationes, oxígenos e hidroxilos), de naturaleza iónica-covalente, de manera que el conjunto es muy estable. Por el contrario, las fuerzas intermoleculares que unen capas sucesivas, fuerzas de van der Waals y enlaces de hidrógeno, son mucho menos intensas, hecho que permite a las diferentes capas separarse hasta el punto de exfoliarse. Esta distribución interna origina una secuencia en estratos, por lo que su aspecto y exfoliación son decididamente laminares. Este hecho igualmente genera que las fuerzas de unión dentro de las capas sean mucho más fuertes que aquellas entre ellas, por lo que tienen un plano natural de exfoliación o clivaje intenso en el plano paralelo a las láminas. En general son blandos y de peso específico bajo.

### **c. Esmectitas**

Las esmectitas forman un grupo de minerales donde las variaciones químicas, dentro de una estructura esencialmente similar, conservan una serie de propiedades comunes, además son importantes minerales de suelos. Frecuentemente, las partículas de estos minerales varían de los 100 Å a los 200 Å. La fórmula base para el grupo es  $\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , incluyendo especies dioctaédricas y trioctaédricas (se puede considerar que las especies trioctaédricas se basan en la estructura del talco, mientras que las especies dioctaédricas se basan en la estructura de la pirofilita).

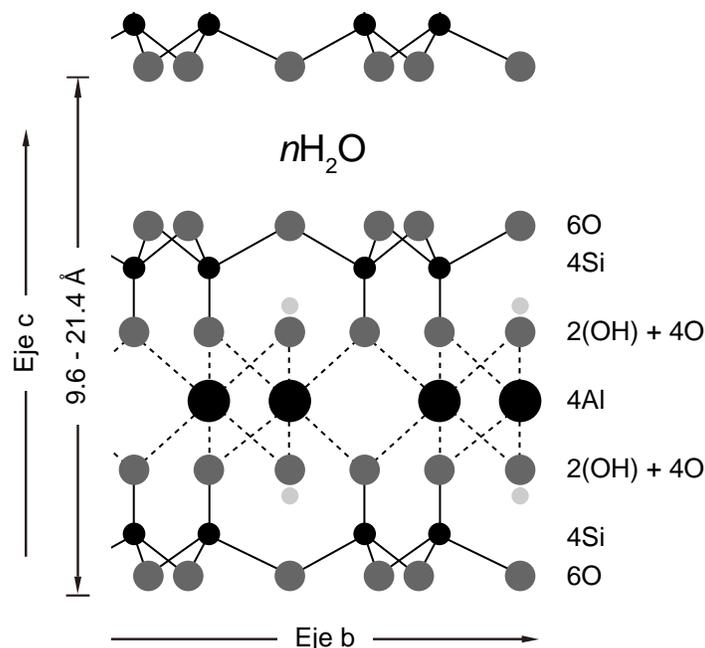
---

interna origina una secuencia en estratos, por lo que su aspecto y exfoliación son decididamente laminares. Las fuerzas de unión dentro de las capas son fuertes, por lo que los filosilicatos tienen una fuerte trabazón en el plano paralelo a las láminas.

Las esmectitas son minerales expansibles. La admisión de moléculas polares entre las capas, determina su expansión en dirección del eje c. En el caso del agua, el catión de saturación influye fuertemente las propiedades expansibles. Las unidades de las esmectitas no son neutras, esto se debe a que existe una deficiencia de carga positiva (o exceso de carga negativa) por substitución parcial de iones aluminio por cationes divalentes en posición octaédrica o substitución parcial de iones silicio por iones aluminio en posición tetraédrica. Este déficit de carga es la razón de la elevada capacidad de intercambio de cationes.

### 2.5.2. Montmorillonita

El nombre de montmorillonita proviene de que el material original fue descrito en la localidad de Montmorillon, Vienne en Francia, por Damour y Salvétat en 1847. Su estructura la determinó un grupo de investigadores alemanes, Hofmann, Endell y Wilm [15] con modificaciones posteriores de Marshall, Maegdefrau-Hofmann, y Henricks (ver fig. 2.7); sin embargo, tal modelo es estrictamente neutro y no explica satisfactoriamente ni el hinchamiento en presencia de agua ni la capacidad de intercambio de cationes.



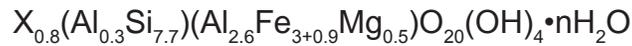
**Figura 2.7.** Estructura de la montmorillonita, basada en el modelo de Hofmann, Endell y Wilm. Vista a lo largo del eje *a*,  $(OH)_4Al_4Si_8O_{20} \cdot nH_2O$ . (Hofmann<sup>[iv]</sup>, 1934.)

Para superar este problema, Edelman y Favejee [16] presentaron un modelo de estructura

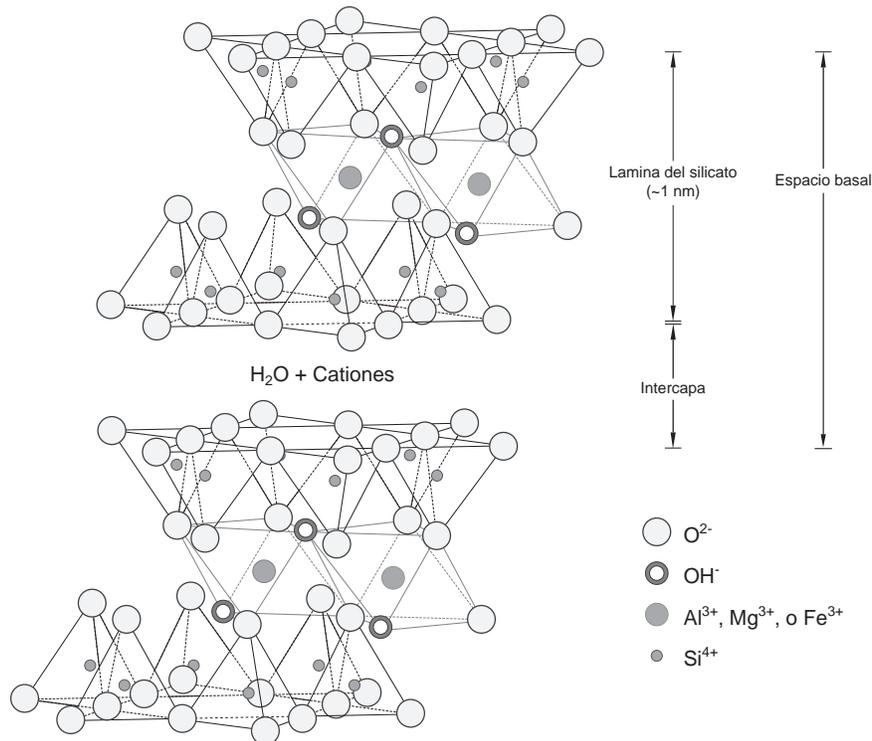
que explica la elevada capacidad de intercambio catiónico<sup>m</sup> de este mineral; sin embargo, en este modelo, el valor de la capacidad de intercambio catiónico excede seis veces el valor que normalmente exhibe la montmorillonita (80-120 meq/100 g).

**a. Composición química y expansión de redes**

Se asigna a la montmorillonita la fórmula promedio siguiente para la celda unitaria:



En esta fórmula, X indica la carga de la celda unitaria; lo que esta en el paréntesis de la izquierda, la red de Si<sup>4+</sup> con Al<sup>3+</sup> reemplazando parte del Si<sup>4+</sup>; y la parte que esta en el paréntesis de la derecha, los iones de aluminio (Al<sup>3+</sup>) octaédricos parcialmente reemplazados por iones magnesio (Mg<sup>2+</sup>) y hierro (Fe<sup>2+</sup>). La composición química real de la montmorillonita es variable.



**Figura 2.8.** Estructura tridimensional de la montmorillonita. Basada en el modelo de sugerido por Hofmann, Endell y Wilm con modificaciones de Maegdefrau y Hofmann, Marshall y Hendricks. (Grim<sup>[vi]</sup>, 1962.)

(m) La capacidad de intercambio catiónico es la capacidad que tiene un suelo para retener y liberar iones positivos, merced a su contenido en arcillas. Éstas están cargadas negativamente, por lo que suelos con mayores concentraciones de arcillas exhiben capacidades de intercambio catiónico mayores. La capacidad de intercambio catiónico es una medida de un material (coloide) para retener cationes intercambiables. También puede ser definida como las cargas negativas por unidad de cantidad de coloide que es neutralizada por cationes de intercambio. Un catión es un ión que tiene carga eléctrica positiva mientras que el coloide tiene carga negativa. La capacidad de intercambio generalmente se expresa en términos de miligramos equivalentes de hidrógeno por 100 g de coloide, cuya denominación abreviada es mili equivalente por 100 gramos o meq/100 g. Por definición, se convierte en el peso de un elemento que desplaza un peso atómico de hidrogeno.

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) para una celda unitaria de montmorillonita de fórmula  $(\text{Si}_8)(\text{Al}_{3.33}\text{Na}_{0.67})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ , cuyo peso es 734 y su carga 0.67 es según Van Olphen:

$$\text{CIC} = (0.67/734)(1000)(100 \text{ meq}/100 \text{ g}) = 91.28 \text{ meq}/100 \text{ g}$$

En el apilamiento de unidades de sílice-alúmina-sílice, planos de oxígeno de cada unidad de estructura (2:1) se encuentran superpuestos a planos de oxígeno basales de unidades vecinas, lo cual determina que la unión entre ellas sea muy débil, por fuerzas de Van der Waals, y presenten un buen plano natural de exfoliación. De ahí también la facilidad con lo que moléculas polares penetran entre las capas unitarias y es también la razón por la que la dimensión del eje c varía de acuerdo al tamaño de las moléculas en las entrecapas.

La hidratación incrementa el espacio basal en valores enteros definidos, desde 12.4 a 21 Å, aproximadamente, que corresponde a un número entero de moléculas de agua (1, 2, 3, ó 4 capas monomoleculares de agua según el catión de cambio) y permite obtener una configuración más o menos estable de montmorillonita (hidratos de montmorillonita) por la presencia de una a cuatro moléculas de agua.

La montmorillonita puede absorber moléculas orgánicas, polares formando complejos orgánicos montmoriloníticos. La admisión de estas moléculas modifica sensiblemente el espaciado basal y se usa como un criterio de identificación.

### ***b. Propiedades y caracterización***

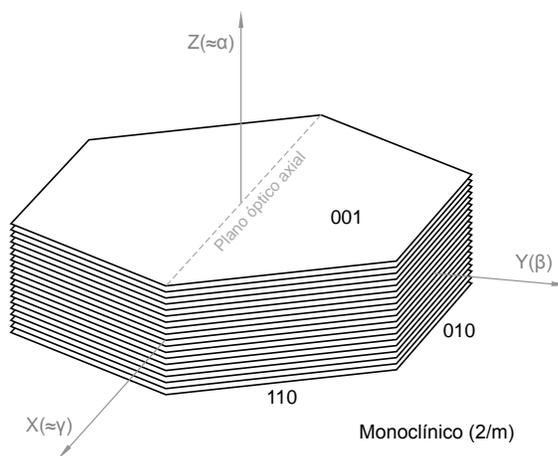
La montmorillonita se presenta en forma de masas compactas, de color gris, blanco, teñido a veces, con coloraciones marrones, verdosas o amarillentas. Su fractura es concoidal<sup>n</sup> y es una arcilla muy pegajosa y plástica, su densidad varía desde 1.6 a 2.7, de acuerdo al grado de hidratación.

Al microscopio electrónico se reconoce con cierta facilidad su morfología características. Se conforma de laminillas muy delgadas de 0.002 μm de espesor y 0.2 a 0.02 μm de largo, aproximadamente.

Las constantes cristalográficas de la celda unitaria de la montmorillonita son, en condiciones de vacío, según Zvyagin las siguientes: a= 5.17 Å; b= 8.92-8.99 Å, c= 10.0-10.4 Å, β= 100.0-100.5°. Sistema cristalino monoclinico; grupo espacial C2/m (ver fig. 2.9). Los datos del parámetro b fueron calculados con gran precisión, por difracción de electrones para dos montmorillonitas estándar, Wyoming y Camp-Betraux, por Mering y Oberling, y el valor que dan es: b= 9.02 ± 0.02 Å. El grosor

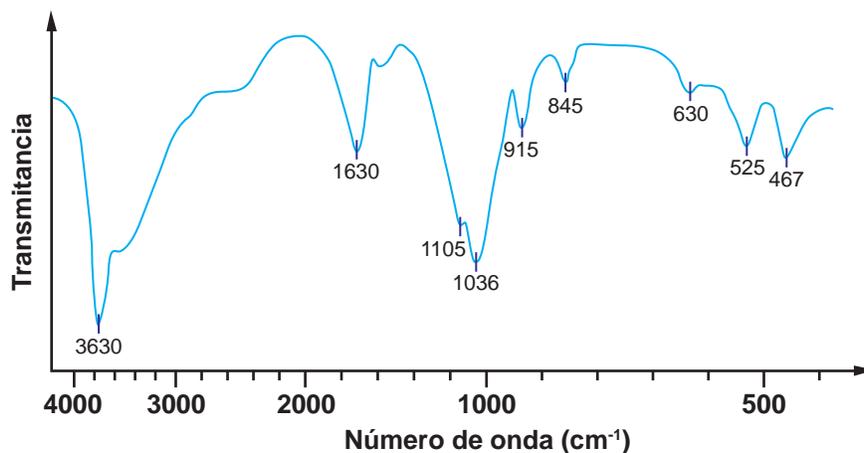
<sup>(n)</sup> Concoidal se refiere a que se observan trazos semicirculares en el mineral.

del parámetro  $c$  depende del material que se encuentra entre las capas. La absorción de agua o líquidos orgánicos resulta más fácil mientras más pequeños sean los cationes de las entrecapas y mientras mayor sea su carga, ya que los cationes de cambio se sitúan en el medio de las capas estructurales con sus correspondientes moléculas de agua coordinadas.



**Figura 2.9.** Sistema cristalino y de grupo espacial de la montmorillonita. (Deer<sup>[viii]</sup>, 1975.)

En un diagrama de difracción de rayos X que presenta la montmorillonita, usando radiación  $K_{\alpha}$ -Cu, en su reflexión del plano (001) se observa la dependencia del estado de hidratación o de la acción de otras moléculas polares. Otras reflexiones basales (hkl) son escasas y anchas, y son, en posición e intensidad, independientes de la población catiónica de la entrecapa.



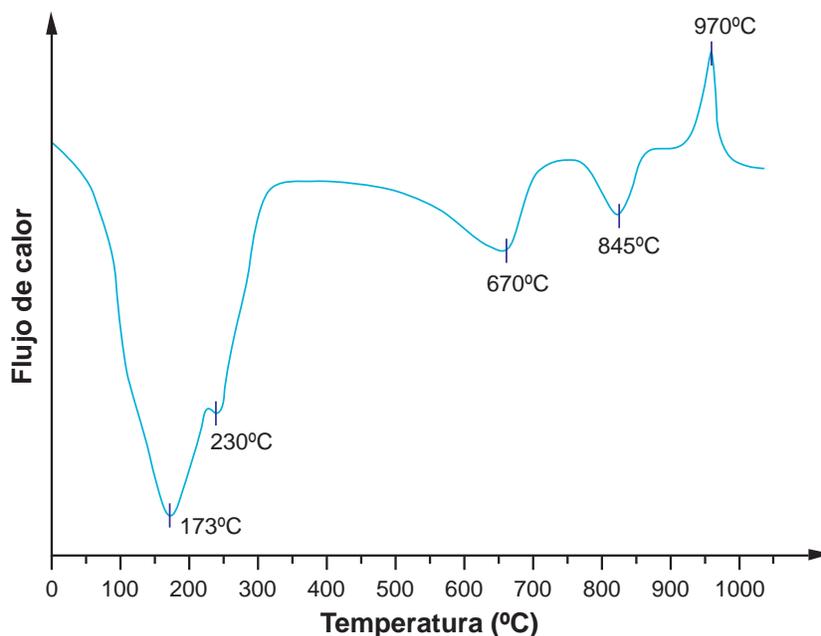
**Figura 2.10.** Espectro de absorción de infrarrojo de la montmorillonita. Wyoming, Upton, U.S.A., Ward's Establishment. (Besoain<sup>[viii]</sup>, 1985.)

El espectro de la montmorillonita en absorción infrarroja (ver fig. 2.10), muestra una banda de absorción fuerte entre 3600 y 3700  $\text{cm}^{-1}$ , relacionada con el grupo OH. Algunas muestras exhiben una banda muy ancha alrededor de 3400  $\text{cm}^{-1}$  y todas una banda de agua alrededor de 1620  $\text{cm}^{-1}$ . Entre 950 y 650  $\text{cm}^{-1}$  muestra una serie de bandas propias de los filosilicatos (Si-O-Al) destacando la banda a 915  $\text{cm}^{-1}$ .

La montmorillonita muestra varios efectos térmicos (ver fig. 2.11). A baja temperatura presenta un efecto endotérmico pronunciado y variable, debido a la pérdida del agua entre las capas. El pretratamiento a que se somete la muestra tiene mucha influencia en esta reacción. Muchas veces es una reacción doble, con un máximo alrededor de 130 °C y otro alrededor de 200 °C, lo cual se interpreta como pérdida de capas de agua retenidas con distinta energía. Probablemente la primera se debe a capas de agua ligadas a la red de oxígenos basales y la segunda a agua de hidratación de los cationes de cambio.

La segunda reacción endotérmica se debe a la pérdida de grupos OH, se inicia alrededor de 500 °C y culmina en un máximo alrededor de 700 °C. A veces esta reacción es doble, lo que se atribuye a la expulsión de hidroxilos a temperaturas diferentes. Se produce a menor temperatura un tercer pico endotérmico (endo-exotérmico) observable en montmorillonitas bien cristalizadas, se produce alrededor de 800-900 °C y se considera debido a OH residuales (o a un colapso estructural), con desintegración completa de la red.

Una reacción exotérmica, poco definida con un máximo variable alrededor de 900-980 °C, se debe a la síntesis de productos, dependiendo de la composición original de la montmorillonita. La montmorillonita posee una elevada superficie específica, de alrededor de 800 m<sup>2</sup>/g. [17-23]



**Figura 2.11.** Termograma de calorimetría diferencial de barrido de la montmorillonita. Chambers, Arizona, U.S.A., Ward's Establishment. (Besoain<sup>[ix]</sup>, 1985.)

## 2.6. Vulcanización

### 2.6.1. Sistema de vulcanización

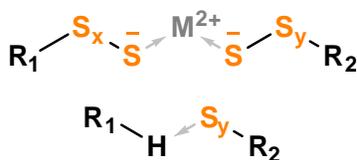
La vulcanización describe el proceso por el cual materiales físicamente suaves de compuestos basados en hules, son convertidos en productos de ingeniería de alta calidad. Los sistemas de vulcanización constituyen el cuarto componente de una formulación elastomérica y de funciones por la inserción de entrecruzamientos entre cadenas de polímero adyacentes en el compuesto. Un sistema de vulcanización típico en un compuesto consiste de tres componentes: activadores, agentes vulcanizantes (azufre típicamente), y aceleradores.

#### a. Activadores

El sistema de activación en una vulcanización se conforma principalmente del óxido de zinc y del ácido esteárico. Estos han recibido menos importancia en su investigación que el de otros componentes en la formulación de compuestos de hule. El contenido de ácido esteárico y de óxido de zinc está entre 2.0 y 5.0 phr<sup>o</sup>, respectivamente, son aceptados en la industria del hule como los más adecuados para lograr las características físicas óptimas.

#### Óxido de zinc

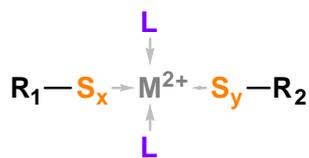
En un estudio comparativo que se llevó a cabo con óxidos metálicos (de magnesio, de calcio, de titanio, de plomo, y de zinc); el óxido de zinc demostró ser el óxido metálico con las mejores características por sobre los otros óxidos metálicos. Lo que se concluyó en el estudio fue que, metales de electronegatividad<sup>p</sup> menor a 1.55, tienen un enlace iónico con el azufre; el cual induce a la reducción de su electrofilicidad en el penúltimo átomo de azufre de los complejos.



A la inversa, con metales de electronegatividad mayor a 1.85, como el hierro, que con una reducida carga de separación y gran carácter covalente en el enlace  $\text{M}^{n+}-\text{S}$ , llegan desfavorablemente a afectar el acoplamiento entre el metal y el azufre. Así también llega a afectar la generación de ligandos (de aminas o de carboxilatos) en la unión metálica como en:

(o) Se refiere a “partes por ciento de hule” en una formulación de un compuesto polimérico.

(p) La electronegatividad es una medida de la afinidad que un átomo dentro de un metal tiene para poder atraer electrones.



Esto llega a disminuir la solubilidad del reactivo de sulfuración y, consecuentemente, disminuye la actividad del agente de sulfuración. Esto resulta, en una reducción en sus propiedades del vulcanizado.

En resumen, el zinc es el más apropiado para participar en la formación de un complejo con el azufre. La coordinación de ligandos externos ( $\text{ROO}^-$ ,  $-\text{NH}:(\text{R}'_2)$ ) del átomo de zinc causa un debilitamiento en el enlace entre los grupos  $\text{R}_1-\text{S}_x^- \dots$  y  $\dots \text{S}_y^+-\text{R}_2$ , de ese modo se incrementa la contribución de su forma polar canónica. Este efecto es inducido por los ligandos al satisfacer a los orbitales 4p vacantes y distribuir la carga positiva del metal. El resultado llega a incrementar la nucleofilicidad de  $\text{R}_1-\text{S}_x^-$  pero reduce la electrofilicidad de  $\text{R}_2-\text{S}_y^+$  en el complejo con el azufre.

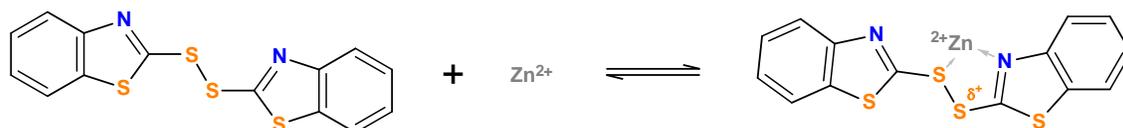
### Ácido esteárico

Los ácidos grasos, en particular el ácido esteárico, son adicionados comúnmente como coactivadores en las formulaciones. Aunque pareciera que el ácido esteárico no tiene una influencia en la formulación de la vulcanización, éste juega una parte importante en la solubilidad de las distintas especies que contienen zinc; incrementa el grado inicial y disminuye los niveles de entrecruzamientos de enlaces polisulfídicos, con lo que afecta la eficiencia del azufre. Éste depende de las condiciones del mezclado, el óxido de zinc y el ácido esteárico que llegan a formar un estearato de zinc durante la formulación del hule.

## 2.6.2. Mecanismos de reacción

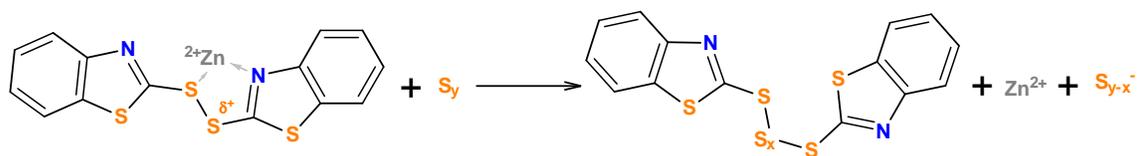
### a. Vulcanización con azufre

Una de las primeras reacciones que se lleva a cabo, es la formación de un complejo activo entre el óxido de zinc y el 2,2'-ditiobisbenzotiazol (MBTS); éste, al formarse, crea una carga parcial en la unión disulfídica.



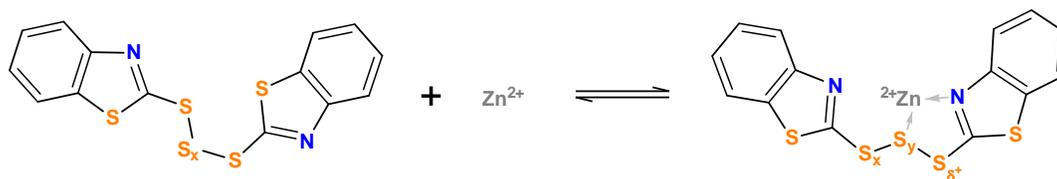
**Figura 2.12.** Formación del complejo activo entre el ion  $\text{Zn}^{2+}$  y el acelerador MBTS.

En presencia del azufre ( $\text{S}_8$ ), la carga parcial del complejo reacciona para aumentar la cantidad de átomos de azufre e incorporarlos dentro de su estructura de una forma más rápida.



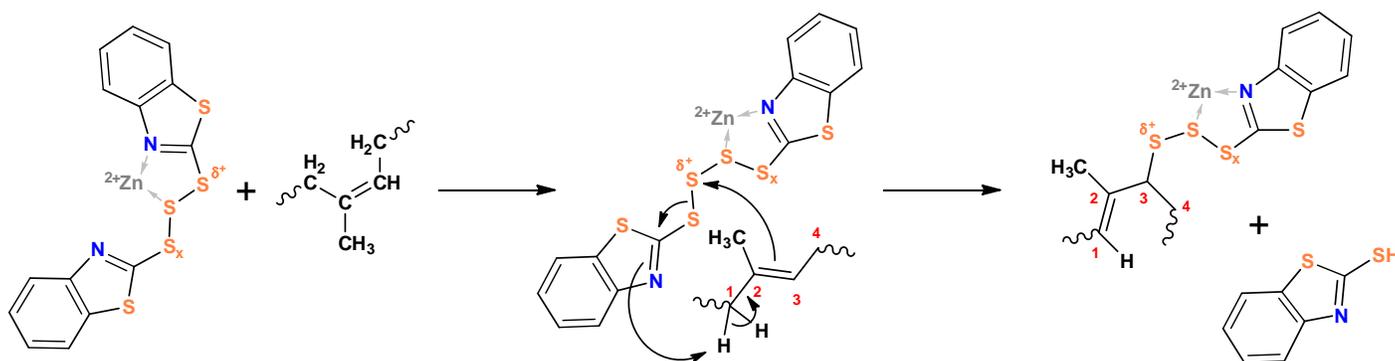
**Figura 2.13.** Formación del MBTS polisulfídico a partir de la reacción del complejo activo MBTS- $Zn^{2+}$  con el azufre.

Una vez terminada esta reacción de adición de átomos de azufre, se puede volver a unir el  $Zn^{2+}$  para volver a crear un complejo. A diferencia del primer complejo formado, éste puede ubicarse en cualquier punto de los átomos adicionados y, por lo mismo, formar distintos puntos con cargas parciales.



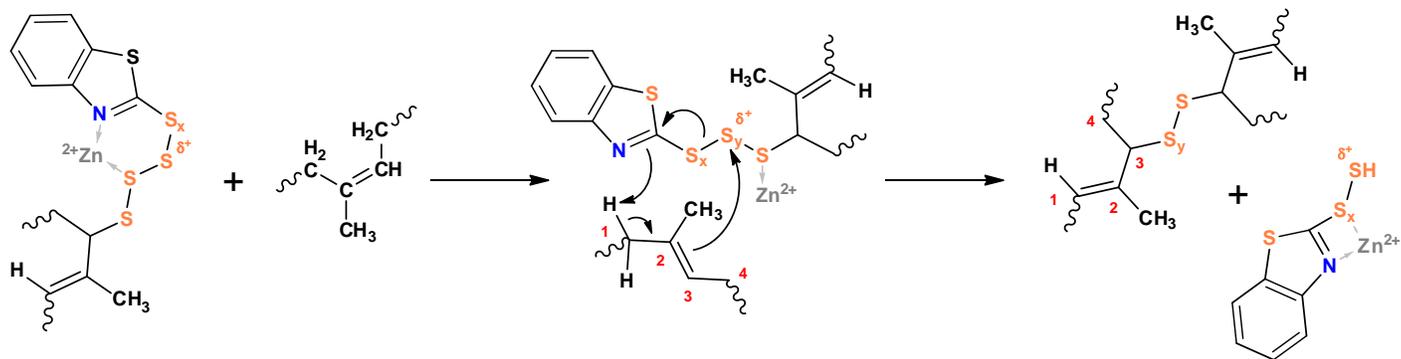
**Figura 2.14.** Formación del complejo activo MBTS- $S_x$ - $Zn^{2+}$ .

El siguiente paso se lleva a cabo durante la adición del complejo a la matriz polimérica de los elastómeros. En el siguiente mecanismo de reacción se puede observar que la carga parcial del azufre por acción del  $Zn^{2+}$  facilita el ataque de un par de electrones por parte de la insaturación del polímero.



**Figura 2.15.** Mecanismo de reacción donde se lleva a cabo la formación de un precursor pasivo de entrecruzamiento.

Después de que se lleva a cabo esta reacción, se puede observar la formación del 2-mercaptobenzotiazol (MBT), así como un complejo entre una cadena polimérica y el complejo MBT- $S_x/Zn^{2+}$ ; donde se encuentra los enlaces por azufre ( $-S_x-$ ), entre la cadena polimérica y el MBT.



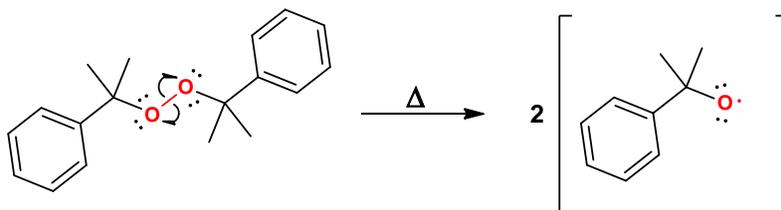
**Figura 2.16.** Mecanismo de reacción donde se observa la formación de entrecruzamiento entre dos cadenas .

Por ultimo, el complejo R/MBT-S<sub>x</sub>/Zn<sup>2+</sup>, vuelve a reaccionar dentro de la matriz polimérica para darnos, finalmente, un enlace sulfídico entre dos cadenas poliméricas. El tamaño del enlace sulfídico -S<sub>x</sub>-, dentro de esta reacción varía dependiendo de las condiciones y distintos aditivos dentro de la matriz. Otra de las cosas que se puede observar es que el MBT-S<sub>x</sub> puede llegar a reaccionar hasta que se descomponga finalmente en MBT (o simplemente quede unido en alguna cadena polimérica).

### b. Vulcanización con peróxido

Una de las reacciones más comunes y útiles para la obtención de polímeros es la polimerización por radicales libres. En este caso en particular, se emplea para dar lugar a un entrecruzamiento entre los elastómeros en estudio.

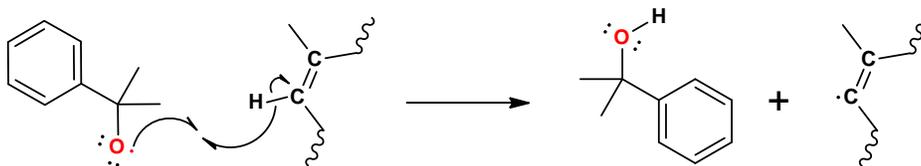
La primera reacción que se lleva a cabo dentro de una reacción vía radicales libres, es la descomposición térmica del iniciador que produce un rompimiento homolítico, que da como resultado dos radicales. El proceso completo, desde la ruptura de la molécula del iniciador para generar radicales hasta la reacción del radical con una molécula de monómero, recibe el nombre de etapa de iniciación de la polimerización por entrecruzamiento.



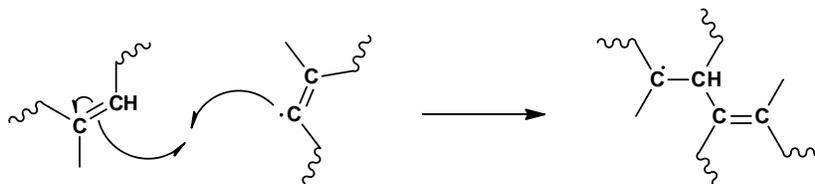
**Figura 2.17.** Formación de radicales libres por medio de un rompimiento homolítico

La siguiente etapa que sigue después de formarse el iniciador, es la propagación. En la propagación se lleva a cabo el aumento de las cadenas al entrecruzarse entre si. El proceso de adicionar más y más moléculas monoméricas a las cadenas en crecimiento, se denomina propagación.

Ya que se regenera el radical, se continua agregando más y más moléculas de etileno para constituir una larga cadena del mismo. Las reacciones como éstas que se auto perpetúan, son denominadas reacciones en cadena.

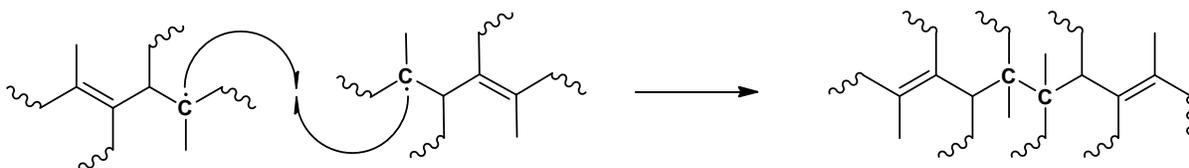


**Figura 2.18.** Formación del radical libre dentro de la cadena polimérica



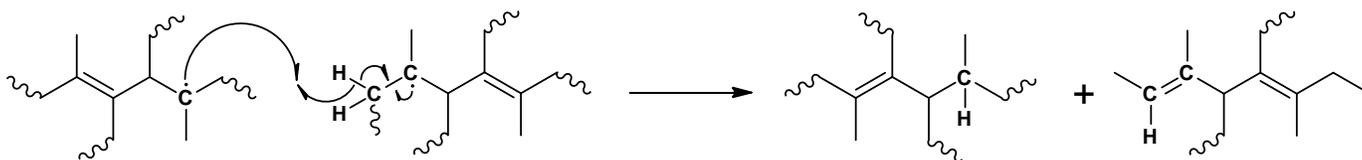
**Figura 2.19.** Propagación del radical libre a medida que se entrecruzan las cadenas.

La terminación de la reacción vía radicales libres se puede llevar a cabo por acoplamiento o por desproporción de las cadenas poliméricas. El acoplamiento entre cadenas es la reacción de terminación más simple, la cual consiste en que se encuentren dos cadenas en crecimiento. Los dos electrones desapareados se unirán para formar un par y se establecerá un nuevo enlace químico que unirá las respectivas cadenas.

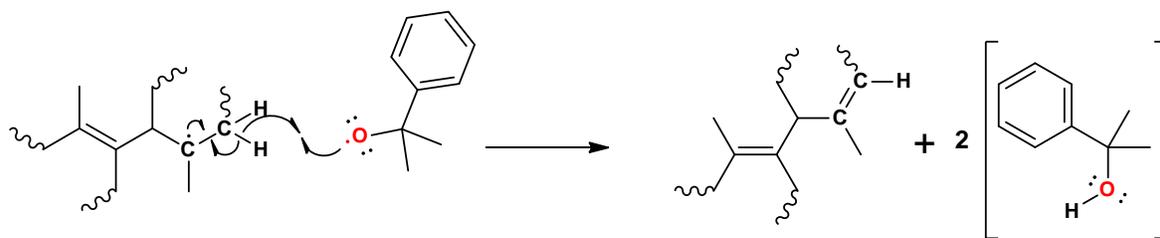


**Figura 2.20.** Terminación de una reacción vía radicales libres por acoplamiento de cadenas.

En la desproporción, cuando los extremos de dos cadenas en crecimiento se acercan o cuando una cadena se acerca al radical libre del iniciador, el electrón desapareado de la otra cadena busca un compañero en cualquier parte. Encuentra uno en el enlace C-H del átomo de carbono vecino al otro carbono radical, de modo que nuestro electrón desapareado no sólo toma uno de los electrones de este enlace, sino también del átomo de hidrógeno.



**Figura 2.21.** Terminación de una reacción vía radicales libres por desproporción de dos cadenas poliméricas.



**Figura 2.22.** Terminación de una reacción vía radicales libres por desproporción del iniciador.

### 2.6.3. Vulcanización dinámica

La vulcanización dinámica es una vulcanización o entrecruzamiento de un polímero durante su estado de mezcla fundida con otro polímero o con otros polímeros. Los polímeros son primeramente mezclados entre sí y luego, uno de los polímeros selectivamente se entrecruza mientras que los otros materiales poliméricos permanecen sin entrecruzarse. El proceso produce una dispersión del polímero entrecruzado en una matriz o fase continua del polímero sin entrecruzarse.

Si el material entrecruzado disperso es elastomérico y el continuo es un plástico fundido procesable, entonces la composición puede ser usada como una resina termoplástica resistente al impacto, o si ésta es una proporción lo suficientemente extensa en la composición, ésta pudiera ser usada convenientemente como un elastómero termoplástico.

El proceso de vulcanización dinámica para un elastómero termoplástico puede ser descrito de la siguiente manera: después de fundir la mezcla del plástico y el hule, agentes vulcanizantes son añadidos. La vulcanización de la fase del hule ocurre durante el mezclado. Después de sacarse de la mezcladora, se enfría la mezcla y se puede cortar, extrudir, inyectar, etc.

En un proceso por vulcanización dinámica, se reducen las propiedades a la compresión, se mejora la resistencia a la fatiga, y la resistencia al ataque por aceites calientes, entre otras. [24-32]

## 2.7. Caracterización y análisis de los nanocompuestos poliméricos

### 2.7.1. Espectroscopia de absorción en el infrarrojo

Las moléculas no son asociaciones rígidas de átomos; a temperatura normal, los átomos unidos por un enlace de constante de fuerza  $k$  están en continuo movimiento vibratorio sobre sus posiciones de equilibrio, lo que determina los niveles de energía vibracional en la molécula.

La radiación electromagnética infrarroja tiene una energía que no es suficiente para producir transiciones electrónicas; sin embargo, su energía es similar a las pequeñas diferencias energéticas entre los distintos estados vibracionales y rotacionales existentes en la mayoría de las moléculas. La espectroscopia de absorción en el infrarrojo tiene su origen en las vibraciones moleculares. El espectro de infrarrojo de una molécula se obtiene como resultado de medir la intensidad de una radiación exterior absorbida, para cada longitud de onda, que hace posible la transición entre dos niveles diferentes de energía vibracional. Cada una de estas absorciones características de energía corresponde a un movimiento vibracional en los átomos de una molécula.

La zona de radiación infrarroja del espectro electromagnético está limitada por las regiones del espectro visible y del microondas. La sección de mayor utilidad práctica de la extensa región infrarroja es la que se extiende entre 4,000 y 650  $\text{cm}^{-1}$  denominada región infrarroja media. La utilización de la región infrarroja lejana, entre 650 y 200  $\text{cm}^{-1}$ , se ha ampliado considerablemente en los últimos decenios, sobre todo para el estudio de compuestos organometálicos o inorgánicos (átomos pesados, enlaces débiles). La región infrarroja cercana, entre 12,500 y 4,000  $\text{cm}^{-1}$ , accesible a la óptica de cuarzo, donde se presentan las bandas armónicas, ha sido utilizada para determinaciones cuantitativas de carácter no estructural.

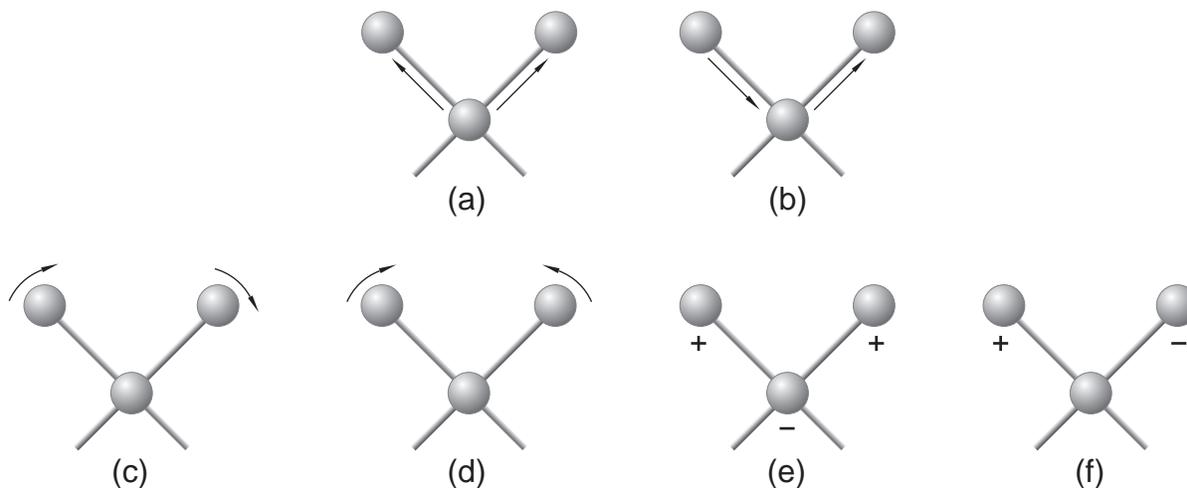
Una molécula relativamente sencilla puede dar lugar a un espectro de absorción de infrarrojo muy complejo. El espectro de infrarrojo puede caracterizar la estructura molecular de un compuesto, llegando a distinguir entre dos moléculas diferentes, al mostrar espectros infrarrojos diferentes (a excepción de los isómeros ópticos). Esta propiedad ha sido utilizada ampliamente en la caracterización de compuestos orgánicos. La existencia de extensas bases de datos de espectros infrarrojos permite el uso de esta técnica acoplada a sistemas cromatográficos en la identificación y determinación rápida de componentes de mezclas orgánicas.

Aunque el espectro infrarrojo caracteriza a cada compuesto, se encuentra que ciertas agrupaciones atómicas dan lugar siempre a bandas en un determinado intervalo de frecuencias, independiente de la naturaleza del resto de la molécula. La existencia de estas bandas, características

de grupos funcionales, permite una amplia utilización de la espectroscopia infrarroja en la determinación estructural.

### 2.7.1.1. Tipos de vibraciones moleculares

En las moléculas es posible definir el tipo de vibraciones que tienen lugar entre los distintos átomos enlazados e identificar la radiación electromagnética que es absorbida para modificar su estado vibracional.



**Figura 2.23.** Tipos de vibraciones moleculares. Vibraciones de estiramiento o tensión: (a) simétrica,  $\nu_s$ , y (b) asimétrica o antisimétrica,  $\nu_{as}$ ; vibraciones de deformación o flexión en el plano,  $\delta_{ep}$ : (c) balanceo, (d) de tijera, y vibraciones de deformación o flexión fuera del plano,  $\delta_{fp}$ : (e) aleteo, y (f) torsión. (+) indica movimiento desde el plano de la página hacia el lector; (-) indica movimiento desde el plano de la página alejándose del lector. (Morcillo<sup>[x]</sup>, 1981.)

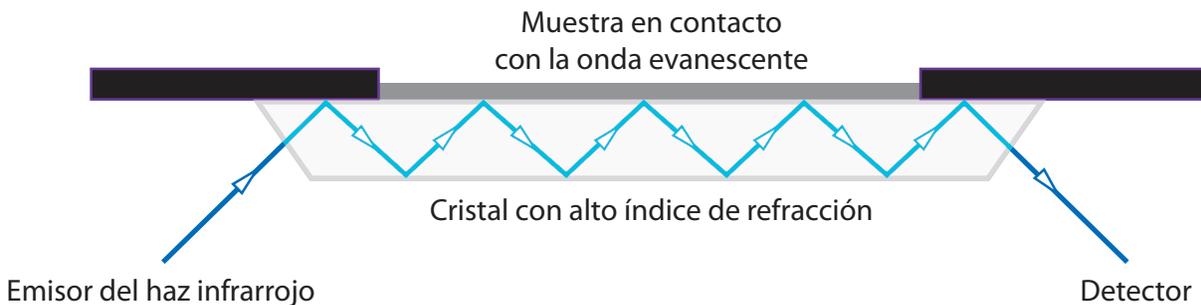
Hay dos clases de vibraciones básicas o fundamentales (ver fig. 2.23), de tensión o estiramiento ( $\nu$ ) y de deformación o flexión ( $\delta$ ).

Las vibraciones de tensión producen un cambio continuo de la distancia entre los átomos sin abandonar el eje de enlace. Las vibraciones de deformación o flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo de dos enlaces y se clasifican en cuatro tipos, de tijera, de oscilación en el plano o balanceo, de sacudida fuera del plano o cabeceo y de torsión fuera del plano o trenzado.

En las moléculas de más de tres átomos, además de las vibraciones descritas, pueden producirse interacciones o acoplamientos que dan lugar a cambios en las características de las vibraciones.

### 2.7.1.2. Reflectancia total atenuada

La reflectancia total atenuada se basa en el hecho de que cuando la radiación electromagnética que se propaga a través de un medio ópticamente denso, llega a una interfase con un medio enrarecido<sup>9</sup>, a un ángulo de incidencia mayor que el ángulo crítico. La radiación no escapa del medio denso sino que internamente es totalmente reflejada. Sin embargo, debido a la naturaleza ondulatoria de la radiación electromagnética, la reflexión no ocurre directamente en la interfase de los dos medios; la radiación realmente sale del medio más denso y se extiende una distancia corta del otro lado de la interfase en el medio enrarecido antes de retornar.



**Figura 2.24.** Reflexión múltiple en la reflectancia total atenuada. (PerkinElmer<sup>®</sup> [xii], 2005.)

La extensión con la cual la radiación penetra el medio enrarecido depende de la longitud de onda de la radiación, los índices de refracción de los dos medios y el ángulo de incidencia a la interfase. Es conocido que la profundidad de penetración “d” es infinitamente larga al ángulo crítico, pero disminuye rápidamente para ángulos menores que éste. La penetración real puede ser calculada mediante la ecuación de Harrick:

$$d = \frac{\lambda_i}{2\pi \left[ \text{sen } \theta_i - (n_2^2/n_1) \right]^{1/2}}$$

donde:  $\lambda_i$  es la longitud de onda de la radiación incidente,  $\theta_i$  es el ángulo de incidencia,  $n_1$  es el índice de refracción de la muestra, y  $n_2$  es el índice de refracción del plato reflector.

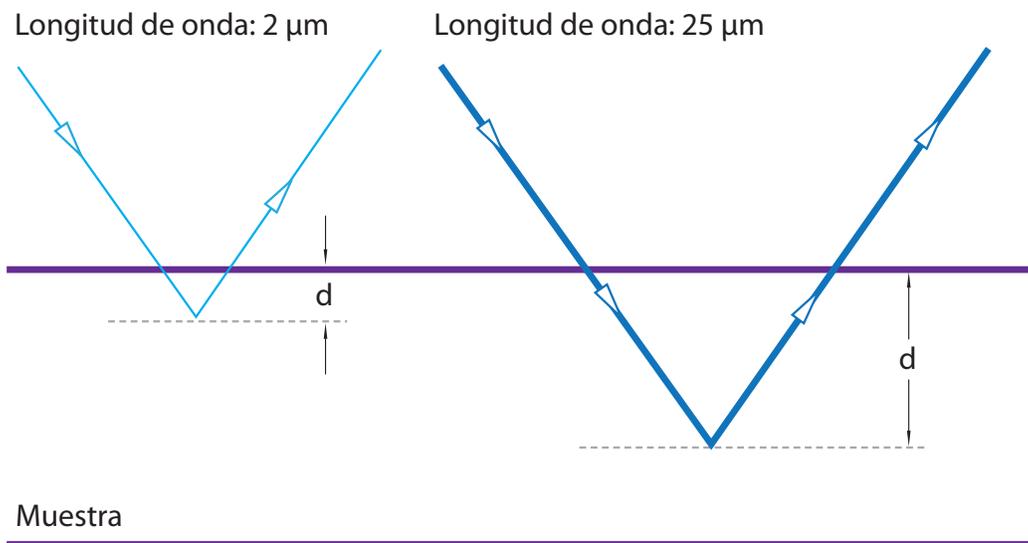
Si un haz de radiación monocromática atraviesa un prisma de algún material de elevado índice de refracción que trasmite la radiación infrarroja, y el medio enrarecido por una muestra, entonces la muestra absorberá algo de la radiación infrarroja incidente. El registro de la radiación cuando finalmente sale del medio más denso, suministra un espectro muy similar al espectro convencional.

(9) Es el cambio que un haz de luz sufre al pasar a través de un medio con un índice de refracción mayor a uno menor.

A partir de fundamentos teóricos y de la experiencia práctica, se ha establecido que en la reflectancia total atenuada hay una onda evanescente<sup>r</sup> de igual frecuencia que la de la radiación reflejada, cuya amplitud decrece de forma logarítmica dentro del material menos denso, más allá de la interfase. Esa onda evanescente es capaz de interactuar con el medio absorbente en la zona posterior a la interfase, lo que origina una reducción o atenuación de la radiación interna total reflejada.

En esta técnica, la muestra es presionada contra un prisma o placa de material óptico denso que trasmite la radiación infrarroja. La penetración controlada de la onda evanescente en la muestra hace que la radiación infrarroja pueda ser absorbida selectivamente en la superficie de la muestra en contacto con el prisma o placa. El espectro de la radiación reflejada internamente es similar al espectro infrarrojo de absorción convencional de la muestra.

Para que ocurra la reflectancia total atenuada tiene que existir una gran diferencia entre los índices de refracción de la muestra y el medio. Dado que la absorción en la reflectancia total atenuada es débil, pueden incrementarse las intensidades de las bandas mediante la reflexión múltiple (hasta  $n$  veces). La intensidad de las bandas depende además del área y la eficiencia del contacto entre la muestra y el reflector.



**Figura 2.25.** Penetración de la onda evanescente en la muestra.  
(FQ-UH<sup>[xiii]</sup>, 2005.)

(r) “Evanesciente” significa “querer desaparecer”; el cual es apropiado, por ser que la intensidad de las ondas evanescentes decaen exponencialmente (más que senoidalmente) con la distancia de una interfaz en la cual se forma. Las ondas evanescentes se forman cuando ondas senoidales son reflejadas internamente fuera una interfaz en un ángulo mayor que el ángulo crítico en el que ocurre la reflexión total interna.

Los espectros obtenidos mediante la reflectancia total atenuada son muy similares a los espectros de transmisión comunes, aunque existen algunas diferencias significativas. Una de ellas es causada por la profundidad de penetración de la radiación en la muestra. Esta penetración es función de la longitud de onda, siendo menor la profundidad de penetración del haz evanescente a longitudes de onda cortas que a longitudes de onda más largas.

Así, cuando se compara un espectro de reflectancia total atenuada con un espectro de transmisión; a medida en que crece la longitud de onda de la radiación, se acentúan las intensidades de las bandas en el espectro infrarrojo de reflectancia total atenuada con respecto al espectro infrarrojo ordinario.

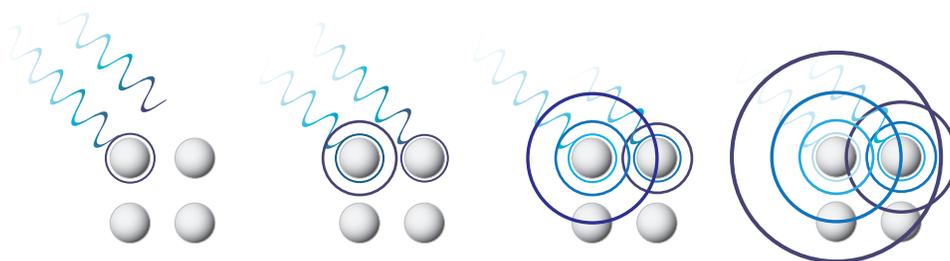
También, debido a que la penetración del haz evanescente es la función inversa de  $[\sin \theta_i - (n_2^2/n_1)]^{1/2}$  y, dado que el índice de refracción de la muestra  $n_2$  fluctúa en las cercanías de las bandas de absorción, se pueden producir deformaciones de las bandas. Esta dificultad se minimiza trabajando con valores de  $\theta_i$  elevados y separados del ángulo crítico.

La reflectancia total atenuada es de mucha utilidad para el registro de espectros infrarrojos de muestras difíciles de tratar mediante otros métodos de espectroscopia infrarroja. La calidad del espectro obtenido puede ser influida por varios factores externos, entre los cuales se destacan el efecto de la presión en el portamuestra, la textura de la superficie de la muestra y el índice de refracción de éste. [33,34]

## 2.7.2. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X se basa en un proceso de interferencias ópticas (constructivas de ondas de rayos X) que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación incidente en determinadas direcciones del espacio<sup>s</sup>.

Los rayos X tienen longitudes de onda del mismo orden que las distancias interatómicas de los componentes de las redes cristalinas. Al ser irradiados sobre la muestra a analizar, los rayos X se difractan con ángulos que dependen de las distancias interatómicas.



**Figura 2.26.** La radiación incidente llega a átomos consecutivos con un ligero desfase (izquierda). La radiación dispersada por los átomos interfiere con la radiación dispersada por átomos adyacentes. Las direcciones en las que los círculos se superponen son direcciones de interferencia constructiva. (Wikipedia<sup>[xiii]</sup>, 2004.)

### 2.7.2.1. Ley de Bragg

La ley de Bragg permite estudiar las direcciones en las que la difracción de rayos X sobre la superficie de un cristal produce interferencias constructivas, dado que permite predecir los ángulos en los que los rayos X son difractados por un material con estructura atómica periódica (materiales cristalinos).

Fue derivada por los físicos británicos William Henry Bragg y su hijo William Lawrence Bragg en 1913. La ley de Bragg confirma la existencia de partículas reales en la escala atómica, proporcionando una técnica muy poderosa de exploración de la materia: la difracción de rayos X.

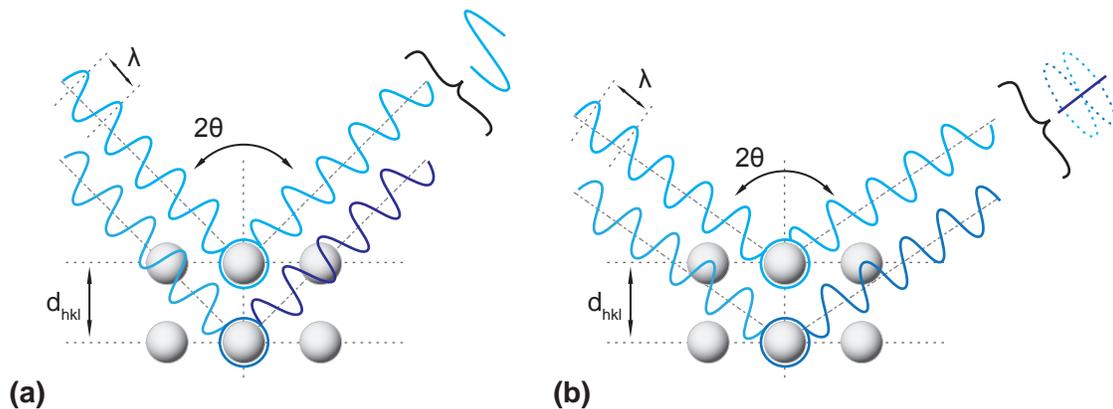
### 2.7.2.2. Interferencia y difracción

Cuando los rayos X alcanzan un átomo interactúan con sus electrones exteriores. Éstos reemiten la radiación electromagnética incidente en diferentes direcciones y con la misma frecuen-

<sup>(s)</sup> Significa que las ondas tienen que estar en fase, lo que ocurre cuando su diferencia de trayectoria es cero o un múltiplo entero de longitudes de onda.

cia (en realidad debido a varios efectos hay pequeños cambios en su frecuencia). Este fenómeno se conoce como dispersión de Rayleigh (o dispersión elástica). Los rayos X reemitidos desde átomos cercanos interfieren entre sí constructiva o destructivamente. Éste es el fenómeno de la difracción.

En el diagrama de la figura 2.27 se esquematizan rayos X que inciden sobre un cristal. Los átomos superiores reemiten la radiación tras ser alcanzados por ella. Los puntos en los que la radiación se superpone constructivamente se muestran como la zona de intersección de los anillos. Se puede apreciar que existen ángulos privilegiados en los cuales la interferencia es constructiva.



**Figura 2.27.** De acuerdo al ángulo de desviación ( $2\theta$ ), el cambio de fase de las ondas produce interferencia constructiva (a) o destructiva (b). (Wikipedia<sup>[xiv]</sup>, 2004.)

La interferencia es constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a  $2\pi$ . Esta condición se expresa en la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \text{sen } \theta$$

donde:  $n$  es un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $d$  es la distancia entre los planos de la red cristalina y,  $\theta$  es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

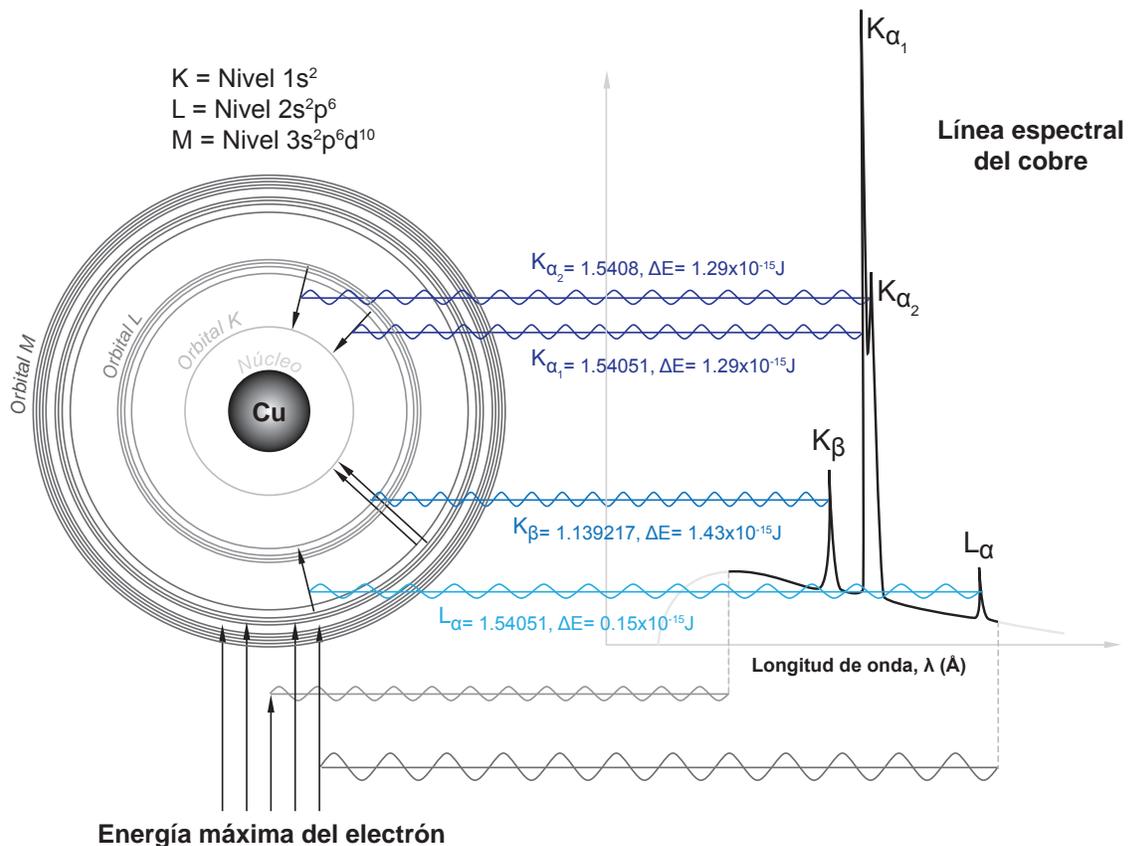
### 2.7.2.3. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X en muestras de polvo cristalino o muestras policristalinas se puso de manifiesto primeramente en Alemania por P. Debye y P. Scherrer en (1916) y casi al mismo tiempo se desarrolló a través de los estudios de Hull en los Estados Unidos. El descubrimiento del fenómeno de la difracción en este tipo de muestras se convierte rápidamente en una técnica experimental de extendido uso, debido básicamente al amplio campo de aplicación que podemos encontrar para el estudio de sustancias cristalinas. Hoy día esta técnica constituye una herramienta de trabajo con una extraordinaria utilidad en muy distintas disciplinas científicas y tecnológicas, por el carácter po-

lifacético en lo que se refiere a la gran variedad de información que proporciona.

La identificación de fases cristalinas constituye uno de los campos de aplicación más importantes del método de polvos cristalinos. El registro del espectro difractado puede realizarse empleando métodos fotográficos (cámaras Debye-Scherrer<sup>(t)</sup>) ó con un difractómetro de polvos, como dispositivos experimentales.

La diferencia radica en la forma como se realiza el registro de datos. En las cámaras de Debye-Scherrer, el espectro se registra en una película fotográfica, en la que la densidad de ennegrecimiento indica la intensidad de las radiaciones reflejadas. En el difractómetro de polvos se obtiene un registro gráfico de las señales que las reflexiones originan en los detectores electrónicos de radiación.

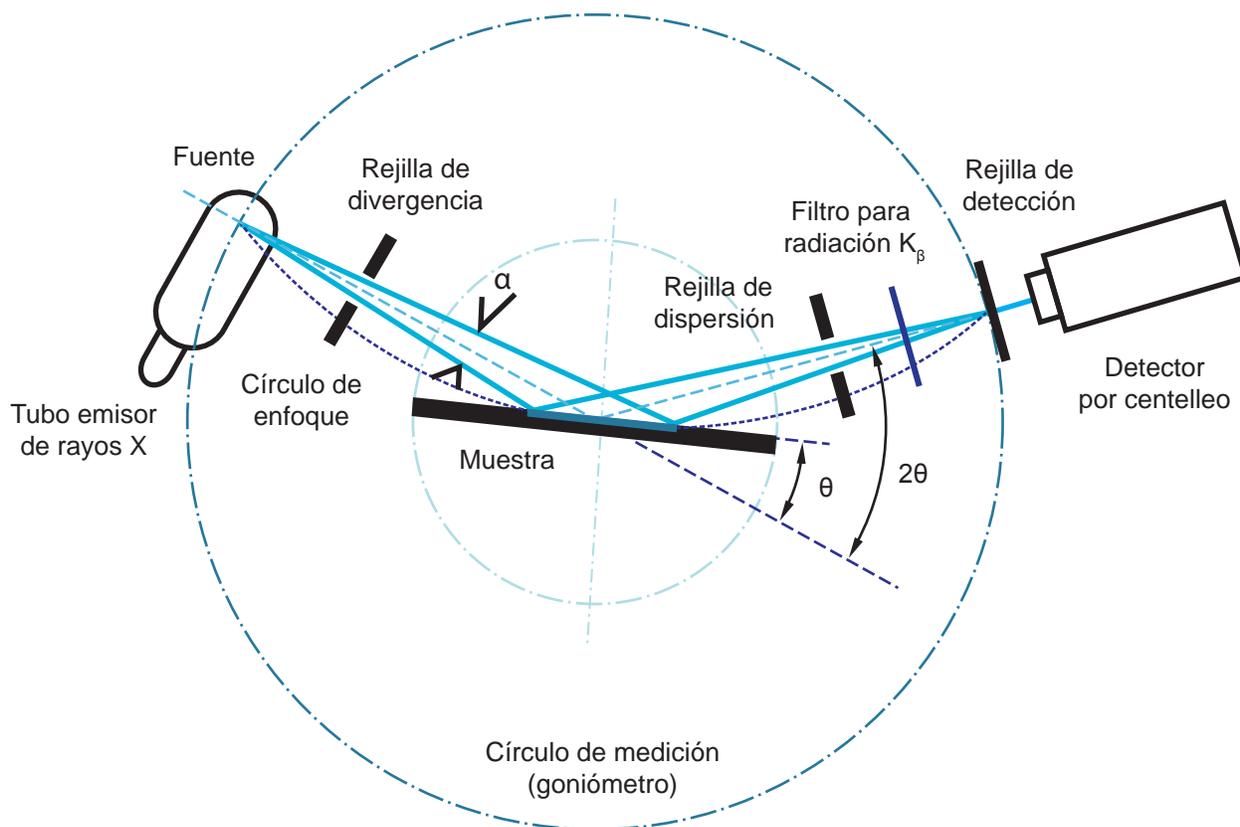


**Figura 2.28.** Generación de rayos X del espectro lineal del cobre debido a la transferencia de electrones hacia la capa K, y generación del espectro continuo debido a la completa o parcial colisión de electrones. Debido a las diferencias discretas en energía entre los niveles de energía de los electrones de los átomos, los picos principales en el espectro de emisión de rayos X son las transiciones de la capa L a la capa K ( $K_{\alpha_1}$ ,  $K_{\alpha_2}$ ) y de la capa M a la capa K ( $K_{\beta_1}$ ,  $K_{\beta_2}$ ). Estas transiciones se muestran como picos agudos de muy alta intensidad sobrepuestos sobre el espectro continuo. (Ostrooumov<sup>[xv]</sup>, 2006.)

(t) El método analítico de Debye-Scherrer consiste en irradiar con rayos X sobre una muestra formada por multitud de cristales colocados al azar en todas las direcciones posibles.

### 2.7.2.4. Difractometría de rayos X en polvos cristalinos

En los últimos años, la utilidad del método de difractometría en polvos cristalinos ha crecido considerablemente y su campo se ha extendido con la introducción del difractor de rayos X. El equipo de difracción de rayos X básicamente se compone de lo siguiente: un generador que alimente el tubo de rayos X, con voltaje y corrientes preseleccionados; un tubo de rayos X (tipo Coolidge), compuesto por una fuente de electrones acelerados (cátodo) y la fuente de rayos X (anticátodo de Cu, Co, Fe); un goniómetro de tipo vertical, controlado automáticamente sobre un intervalo angular con un porta muestras, el cual está diseñado de manera que no interfiera entre el haz de rayos X y el material por analizar; un monocromador; un detector (contador de centelleo); un control de procesamiento de datos; el sistema de enfriamiento del tubo de rayos X y, por último, una computadora con los programas necesarios para el funcionamiento de aparato.



**Figura 2.29.** Diagrama esquemático del difractor Siemens D5000. Aunque entre distintos sistemas la geometría y disposición es de alguna manera distinta, todos los elementos básicos de un difractor Bragg-Brentano están presentes. (GD-UPRM<sup>[xvii]</sup>, 2006.)

Normalmente posee una geometría de tipo Bragg-Brentano<sup>u</sup> en el que, el contador electrónico puede formar un ángulo variable (de 3° a 110° en  $2\theta$ ) con el haz incidente de rayos X.

<sup>(u)</sup> Esta configuración es usada principalmente para muestras en forma de polvo. Idealmente, la superficie de la muestra debería seguir la curvatura del círculo de enfoque. Pero, lo habitual es que la muestra sea plana y no muy extensa.

Cuando la muestra gira un ángulo  $\theta$ , el contador gira  $2\theta$ . Este movimiento es el que hace que el difractómetro se denomine “Difractómetro teta-teta” (fig. 2.29). En un difractómetro comercial, la muestra se sitúa en el centro de eje del goniómetro de precisión, cuya velocidad angular está sincronizada en la relación 2:1 con el detector.

El registro gráfico o difractograma consiste de picos distribuidos en función de los valores angulares,  $2\theta$ , y que corresponden a las de las reflexiones que representan. Las alturas de estos máximos, y más concretamente sus áreas, constituyen magnitudes muy representativas de las intensidades de las reflexiones correspondientes, las cuales pueden ser medidas con gran exactitud y reproducibilidad.

En esta configuración hay por lo menos una restricción geométrica importante: que la distancia foco-muestra sea igual a la distancia muestra-diafragma del detector. En este tipo de configuración, el grado de penetración de los rayos X en la muestra es grande (mayor a medida que el ángulo de incidencia crece).

#### **2.7.2.5. Identificación de fases (Método de polvo cristalino)**

La identificación de una fase cristalina por este método se basa en el hecho de que cada sustancia en estado cristalino tiene un diagrama de rayos X que le es característico. Estos diagramas están coleccionados en fichas, libros y bases de datos del JCPDS (de sus siglas en inglés Joint Committee on Powder Diffraction Standards) y agrupados en índices de compuestos orgánicos, inorgánicos y minerales.

Un método adecuado es el Hanawalt, aunque actualmente existen programas informáticos que nos permiten realizar este proceso de manera automática; además que existen las bases de datos PDF-ICDD® (de sus siglas en inglés Powder Diffraction File - International Centre for Diffraction Data), lo cual facilita enormemente la identificación de fases cristalinas por el método de polvo. [35,36]

### 2.7.3. Reología

La reología<sup>v</sup> es una disciplina científica que se dedica al estudio de la deformación y del flujo de la materia (o de los fluidos). La palabra reología proviene del griego *rhéos* (ρέος), la cual significa fluir. A pesar de que la reología pudiera cubrir todo lo que tiene que ver con los comportamientos de flujo, como el que se estudia en la mecánica de fluidos e inclusive la mecánica de sólidos, el objetivo de la reología está restringido a la observación del comportamiento de materiales sometidos a deformaciones sencillas. La reología en muchos casos puede desarrollar una relación constitutiva o un modelo matemático que permite obtener, en principio, las funciones materiales o propiedades que caracterizan el material, por medio de la observación y del conocimiento aplicado del campo de deformación.

Las funciones materiales y las relaciones constitutivas tienen varios usos en la práctica, dependiendo del objetivo del estudio de cada tipo de material. En tal sentido pueden distinguirse dos objetivos principales:

- Predecir el comportamiento macroscópico del fluido bajo condiciones de proceso para lo cual se hace uso de las relaciones constitutivas y de las funciones materiales.
- Estudiar de manera indirecta la microestructura del fluido y evaluar el efecto de varios factores sobre dicha microestructura. (Para esto se comparan las funciones materiales o propiedades reológicas.)

Las características reológicas de los materiales presentan un amplio espectro de comportamiento continuo, cuyo intervalo incluye el comportamiento perfectamente elástico de un sólido de Hooke, hasta el de los fluidos newtonianos puramente viscosos. Entre estos dos extremos ideales se encuentra el comportamiento de los materiales reales que incluye los sólidos no elásticos, los fluidos no newtonianos y las sustancias viscoelásticas. Es también del conocimiento general que la mayoría de las propiedades de flujo en los materiales fluidos tienen un comportamiento de flujo complejo, que se les describe en términos de un parámetro de viscosidad.

---

(v) Se denomina reología, al estudio de la deformación y el fluir de la materia, palabra introducida por Eugen Bingham en 1929. La RAE define reología como: el estudio de los principios físicos que regulan el movimiento de los fluidos. Una definición más moderna expresa que la reología es la parte de la física que estudia la relación entre el esfuerzo y la deformación en los materiales que son capaces de fluir. La reología es una parte de la mecánica de medios continuos. Una de las metas más importantes en reología es encontrar ecuaciones constitutivas para modelar el comportamiento de los materiales. Dichas ecuaciones son en general de carácter tensorial.

**a. Reología en los polímeros**

Los métodos reológicos en los polímeros es para caracterizar la materia y definir sus parámetros reológicos como viscosidad, consistencia, y propiedades elásticas, para el diseño de equipos sofisticados de procesamiento industrial ó el diseño de materiales nuevos con respuestas mecánicas muy específicas y bien definida.

En los polímeros no se puede asegurar que la viscosidad de una determinada muestra de material va a coincidir con lo esperado por datos obtenidos teóricamente ya que a nivel molecular (microscópico) hay diferencias importantes entre los fluidos newtonianos, compuestos por moléculas pequeñas, y los fluidos macromoleculares o poliméricos.

Diversas características de la arquitectura macromolecular influyen y determinan sus propiedades de flujo. Entre ellas, la primera es el gran peso molecular de las moléculas que los componen. En segundo término debe señalarse que rara vez los monómeros que componen un polímero tienen el mismo peso molecular, más bien son mezclas que tienen una distribución de pesos moleculares. El hecho es importante, pues se observa que las propiedades reológicas son muy sensibles a esta diversidad de pesos moleculares. Otra característica esencial es que, aun sin fluir, las moléculas poliméricas pueden adoptar un número enorme de configuraciones, y como el flujo las altera estirando o alineando las moléculas, la cantidad de configuraciones posibles aumenta. Los cambios de configuración a su vez influyen en las propiedades de flujo.

Cuando las concentraciones de polímero son altas, las moléculas forman redes muy enmarañadas cuya configuración cambia con el tiempo y con las condiciones de flujo. Puede uno imaginarse que tal entrecruzamiento dinámico de moléculas poliméricas se asemeja a un barril lleno de serpientes excitadas, que se mueven y se enredan entre sí. En esas condiciones, para poder separarse unas de otras, las moléculas, como las serpientes, deben “reptar”. Es decir, deben seguir trayectorias tortuosas, lo que produce una viscosidad grande y dependiente de la longitud del polímero. Los efectos de memoria aparecen porque a las moléculas enmarañadas les toma tiempo ajustarse o responder a la acción de un esfuerzo, por eso su respuesta no es instantánea.

Estudiar microscópicamente estos sistemas no ha sido tan fácil, pero se ha podido desarrollar una teoría cinética (microscópica) de los fluidos poliméricos representados, modestamente, por un conjunto de cuentas y resortes. Los primeros representan las unidades químicas que componen el polímero, y las segundas las fuerzas que las unen.

### 2.7.3.1. La viscosidad y el comportamiento viscoso en los fluidos poliméricos

La viscosidad se define como una propiedad de transporte que cuantifica la cantidad de movimiento a través de un medio conductivo o fluido. Puede también interpretarse como la resistencia que ofrecen los fluidos a ser deformados, cuando son sometidos a un esfuerzo.

La primera relación constitutiva para un fluido viscoso la estableció Isaac Newton<sup>w</sup> al proponer que, para estos fluidos, el esfuerzo de corte aplicado y la deformación producida son proporcionales, es decir, a mayor esfuerzo mayor deformación. Como ya hemos visto, la deformación implica que la velocidad relativa de las capas de fluido no es la misma, por lo tanto la relación de Newton también puede expresarse diciendo que el esfuerzo de corte y el cambio de la velocidad en el fluido son proporcionales. A la constante de proporcionalidad se le define como la viscosidad del fluido. Por esta razón, a esta relación constitutiva lineal también se le llama ley de la viscosidad de Newton. A los fluidos cuyo comportamiento mecánico se describe adecuadamente en términos de esta relación constitutiva se les llama fluidos newtonianos.

La relación constitutiva de Newton describe bien el flujo de fluidos cuyas moléculas tienen bajo peso molecular (pesos moleculares máximos de 1,000 aproximadamente). Sin embargo, cuando las moléculas de un fluido son muy pesadas, la ley de viscosidad de Newton ya no describe adecuadamente el flujo de estos fluidos; las relaciones constitutivas ya no son tan simples, pues dejan de ser instantáneas, aunque todavía pueden ser lineales. A esta clase de fluidos se les llama “no newtonianos”.

Un ejemplo típico y común de un fluido “no newtoniano” es un fluido polimérico, en donde se pueden observar algunos de los siguientes efectos:

- Efecto de sifón sin tubo. En un fluido polimérico se puede observar una succión aún y cuando existan varios centímetros de separación entre la superficie del fluido y el extremo de un tubo.
- Efecto Weissenberg. Este efecto fue descubierto por Karl Weissenberg en Inglaterra. En una solución polimérica es el resultado neto de la acumulación del fluido en la zona central, produciendo una deficiencia alrededor de las paredes, la cual se manifiesta superficialmente en una protuberancia central. En este caso, no tan sólo se concentra alrededor del agitador, sino que también en la mayoría de los casos trepa por él.

---

(w) Isaac Newton en su célebre libro “Principia” publicado en el año 1687, denominó la constante de proporcionalidad como viscosidad (expresada por el símbolo  $\mu$ ), de modo que:  $\tau_{xy} = \mu \dot{\gamma}$

- Efectos superficiales inversos. Al aplicarse una fuerza de torsión en el fondo de un vaso con un disco de diámetro igual al del recipiente, observamos un efecto superficial de depresión central positiva (protuberancia); otro efecto superficial observable se da cuando se aplica una fuerza de torsión en la superficie del fluido y se crea un vórtice interior contrario al que se observa en un fluido newtoniano.
- Efecto de memoria desvaneciente. Esta deformación, se da cuando el material a un cierto instante de tiempo depende no sólo de los esfuerzos aplicados en ese instante, sino también de las deformaciones y esfuerzos previos.

A diferencia de los fluidos newtonianos, el estudio de la dinámica de los fluidos poliméricos es relativamente reciente (se inició alrededor de 1950), y aunque es un campo de investigación muy activo, aún está en proceso de desarrollo. La dinámica de los fluidos poliméricos pretende, a un nivel macroscópico, construir las relaciones constitutivas apropiadas que permitan describir y entender los flujos y fenómenos asociados con las aplicaciones industriales de los mismos.

#### **a. Comportamiento elástico**

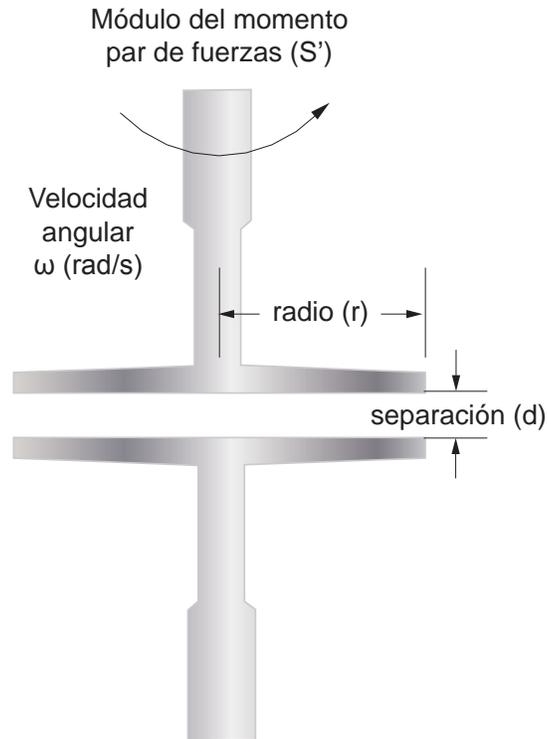
Una diferencia notoria entre un fluido newtoniano y un sólido elástico es que los fluidos fluyen mientras se mantenga el esfuerzo, mientras que en cuanto a un sólido elástico, este responde de forma instantánea al esfuerzo y alcanza una deformación dada que se mantiene mientras se le aplique dicho esfuerzo. También se puede observar una respuesta lineal en la relación entre el esfuerzo y la deformación relativa cuando una muestra se somete a una deformación de cizallamiento entre dos placas; este tipo de respuesta recibe el apelativo de ley de Hooke, por Robert Hooke quien planteó por primera vez esta relación en el año 1678. Entonces,

$$\tau_{xy} = G \dot{\gamma}$$

donde  $G$  es el módulo de elasticidad transversal. En general se verifica que los sólidos deformables siguen la Ley de Hooke sólo para valores de deformación relativamente bajos. Puede decirse que la ecuación anterior es la relación constitutiva para los sólidos elásticos de Hooke, donde  $G$  es la función material que en realidad es un coeficiente constante, de forma similar a la viscosidad. Ahora bien, muchos fluidos también pueden exhibir comportamientos de sólido elásticos si la escala de deformación es suficientemente pequeña o si la escala de tiempo o frecuencia de observación es adecuada. De igual forma, bajo ciertas condiciones de observación, un sólido puede comportarse como un líquido. Por esta razón, es preferible en reología hablar acerca de comportamientos, más que de tipo de materiales. Esto permite clasificar un material acorde a una gama de comportamientos, lo cual es mucho más conveniente.

### b. Operación de un reómetro de disco oscilante

Un reómetro nos proporciona una curva lisa y continua del módulo elástico  $S'$  (rigidez del material) contra el tiempo de curado, para una determinada muestra del hule crudo. Esta curva se conoce como “curva de curado”.



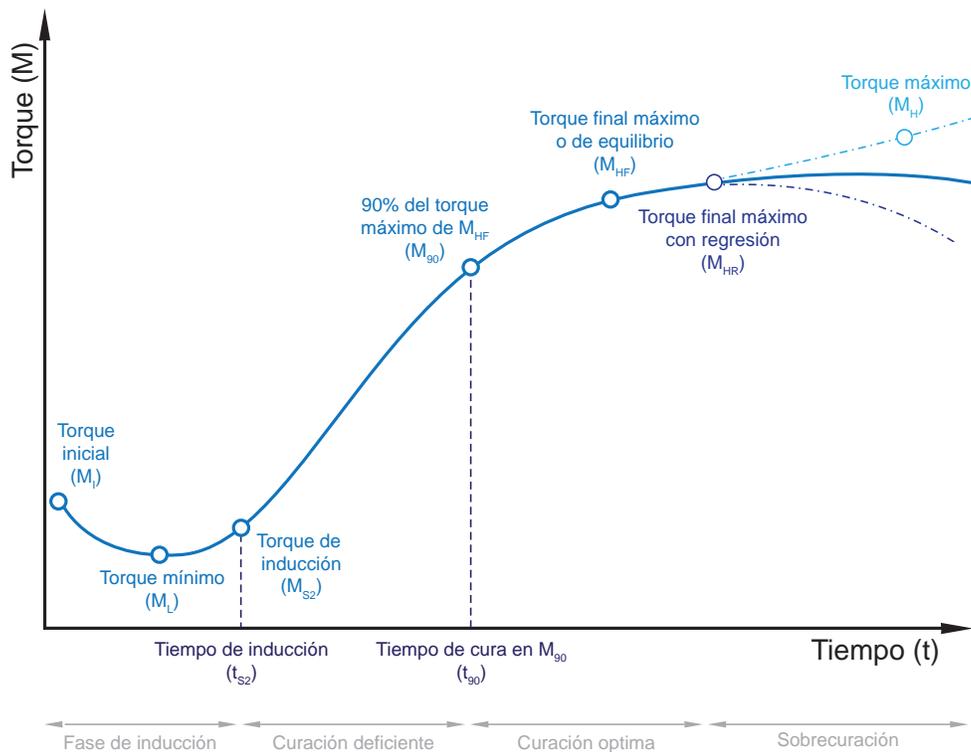
**Figura 2.30.** Geometría común de platos paralelos para un reómetro. (TA Instruments<sup>®</sup> [xviii], 2000.)

El reómetro de disco oscilante fue uno de los primeros en ser introducido en 1962. En un reómetro de disco oscilante, la mezcla del material crudo es vulcanizada a una temperatura y presión constantes preestablecidas, dentro de una cámara de vulcanización (cavidad moldeada formada por grandes platos calentadores).

Dentro de la cámara la muestra de crudo rodea completamente un disco biconvexo unido a un rotor por medio de un eje vertical. Durante las pruebas el disco experimenta una oscilación dentro de un pequeño arco de entre 1 y 5 grados. Se mide la fuerza (momento de par de fuerzas) requerida para producir la oscilación del disco y, de este modo, produce una tensión en la muestra del hule crudo y se representa en forma gráfica como una función del tiempo. Esta fuerza requerida para la oscilación del disco es proporcional a la rigidez del polímero. Esta rigidez se incrementa cuando los enlaces son formados durante el curado.

### c. Vulcanización

Una curva de curado completa se obtiene cuando el valor del torque medido se incrementa hasta alcanzar un valor de equilibrio o un valor máximo. El tiempo requerido para obtener una curva de cura completa es función de la temperatura y las características de vulcanización del polímero sometido a prueba. Debido a que el proceso de vulcanización es básicamente químico en naturaleza, ya que el proceso crea enlaces químicos en las cadenas individuales del polímero para obtener una red elástica que presentará las propiedades finales deseadas, las pruebas empleadas se basan en los cambios físicos que ocurren en la goma.



**Figura 2.31.** Curva típica de curado. (ASTM<sup>®</sup> [xviii], 1995.)

Estos cambios generalmente ocurren en tres fases: (1) un periodo de inducción o quemadura (scorch), (2) una fase de curado o entrelazado, y (3) una fase de reversión o sobrecura. La ubicación de estas tres fases dentro del ciclo de vulcanización se muestra en la figura 2.31.

El periodo de inducción representa el tiempo, a la temperatura de vulcanización, en el cual no ocurren enlaces cuantificables. Posterior a la inducción sigue el entrelazado químico en las cadenas individuales del polímero a una velocidad que depende de la temperatura, tipo de goma y del sistema de curado. Una vez que los lugares de curado forman los enlaces, las reacciones de entrelazado disminuyen hasta que se alcanza un punto óptimo de rigidez.

Esto representa el curado completo del material. Un calentamiento adicional puede resultar en un incremento muy lento de la rigidez o una acción de ablandamiento, dependiendo del tipo de hule. Estos cambios son generalmente conocidos como “sobrecura”.

Por estas características particulares inherentes a cada polímero, se pueden presentar tres tipos de curvas de cura que se ilustran en la Figura 2.31, señalando los parámetros más importantes normalizados por la ASTM. Algunos compuestos de goma sintética alcanzan un valor de torque constante o nivel de equilibrio  $M_{HF}$ , mientras que la mayor parte de las gomas naturales exhiben la reversión (curva central).

Como se puede apreciar, las curvas de curado representan las características de quemado (scorch) y vulcanización de un compuesto y como resultado son muy utilizados para categorizar formulaciones de goma.

Definición de parámetros según ASTM: momento de par de fuerzas mínimo ( $M_L$ ), momento de par de fuerzas de equilibrio ( $M_{HF}$ ), momento de par de fuerzas máximo para curvas con reversión ( $M_{HR}$ ), momento de par de fuerzas más alto alcanzando durante el periodo de tiempo especificado cuando no se obtuvo el máximo o el equilibrio ( $M_H$ ), tiempo de inducción ( $t_{s2}$ ), tiempo de cura ( $t_{90}$ ), tiempo del torque máximo logrado ( $t_{100}$ ). [37]

## 2.7.4. Análisis térmico

El análisis térmico, es una técnica de análisis donde se estudian los cambios en los materiales debido a cambios en su temperatura, y que está definido por la Confederación Internacional de Análisis Térmico y Calorimetría (ICTAC, por sus siglas en inglés) como “un conjunto de técnicas analíticas que estudian el comportamiento térmico de una muestra en un intervalo de tiempo o temperatura, en condiciones específicas”.

En la práctica, una muestra, al ser calentada o enfriada, sufre cambios en su estructura y composición química (fusión, solidificación, cristalización, oxidación, descomposición, transición, expansión, sinterización, etc.), que hace que la temperatura programada del horno que la contiene, difiera de la temperatura real que exhiba la propia muestra. Estas modificaciones pueden ser analizadas midiendo la variación de las distintas reacciones exotérmicas o endotérmicas o transiciones de fase en la muestra analizada.

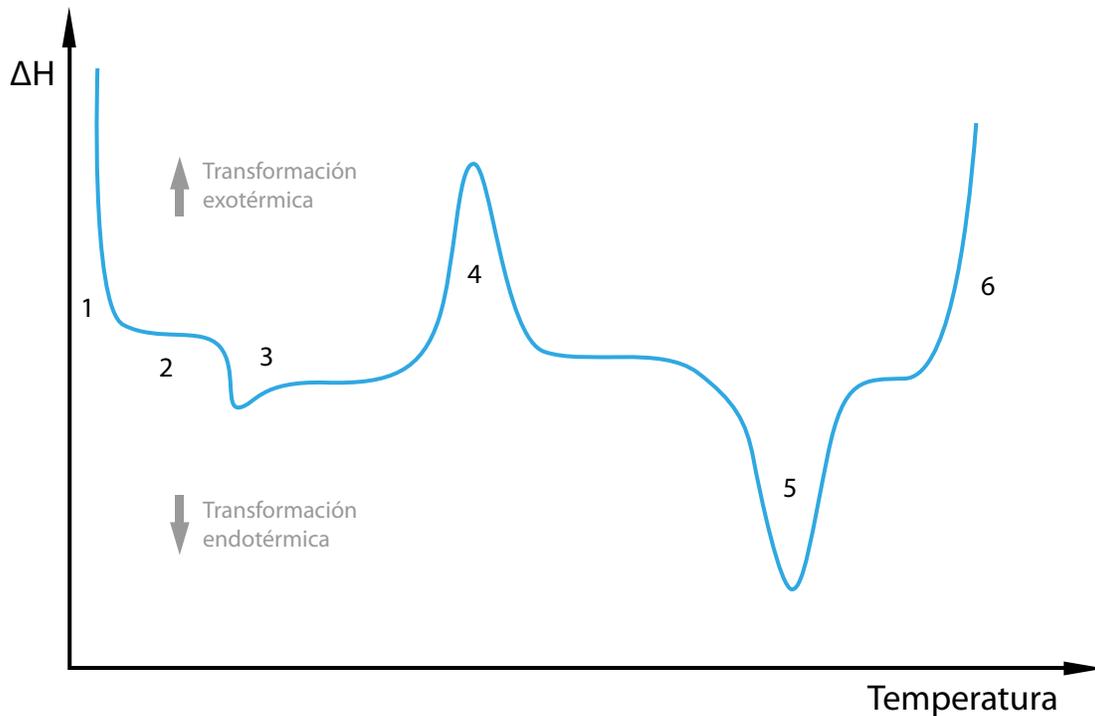
Algunas de las propiedades importantes de los termoplásticos y de los elastómeros que pueden ser medidas usando estas técnicas son mencionadas a continuación:

- Composición química
- Reacciones de entrecruzamiento y densidad de entrecruzamiento
- Conductividad térmica
- Temperatura de transición vítrea
- Temperatura de fusión cristalina
- Reacciones por calor (curación o degradación)
- Influencia de aditivos e historial térmico (procesos por temperatura)

### 2.7.4.1. Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica termoanalítica en la que la diferencia de calor entre una muestra y una referencia es medida como una función de la temperatura. La muestra y la referencia son mantenidas aproximadamente a la misma temperatura a través de un experimento. Generalmente, el programa de temperatura para un análisis de calorimetría diferencial de barrido se diseña de tal modo que la temperatura del portador de muestra aumente linealmente en función del tiempo. La muestra de referencia debería tener una capacidad calorífica bien definida en el intervalo de temperaturas en que vaya a tener lugar el barrido.

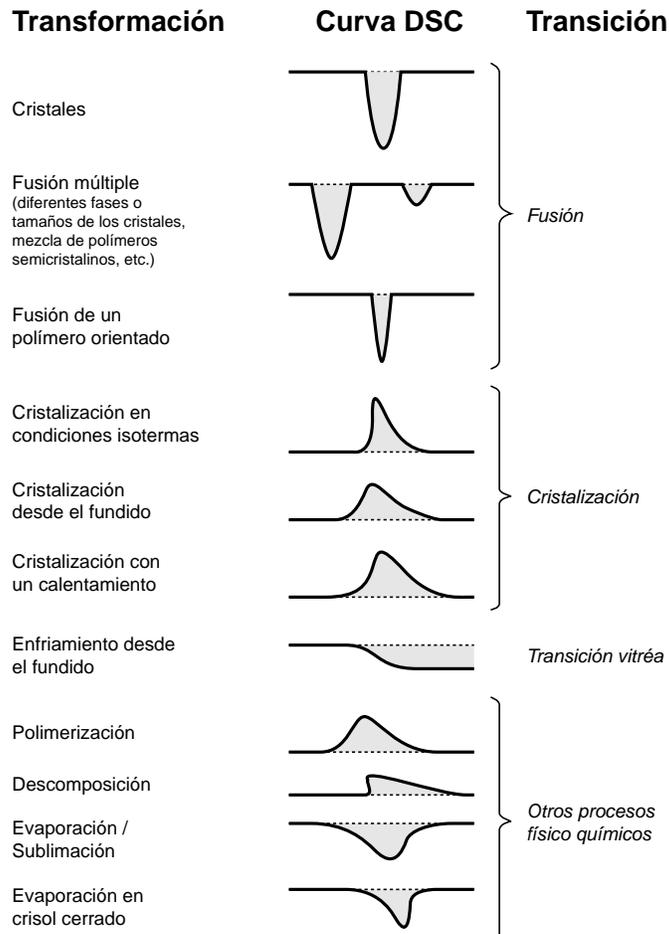
El principio básico subyacente a esta técnica es que, cuando la muestra experimenta una transformación física tal como una transición de fase, se necesitará que fluya más calor a la muestra, que a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. El que fluya más o menos calor a la muestra depende de si el proceso es exotérmico o endotérmico.



**Figura 2.32.** Termograma típico obtenido por la calorimetría diferencial de barrido de un polímero semicristalino, donde se observa las transiciones más comunes: deflexión inicial proporcional a la capacidad calorífica de la muestra (1), parte de la curva sin efectos térmicos o línea de base (2), temperatura de transición vítrea de la fase amorfa (3), pico de la temperatura de cristalización (4), pico de la temperatura de fusión de la fase cristalina (5), y comienzo de la degradación por oxidación de la muestra (6). (de Saja<sup>[xix]</sup>, 2005.)

Un analizador de calorimetría diferencial de barrido mide los cambios de energía que ocurren cuando la muestra es calentada, enfriada o se mantiene isotérmica, a la temperatura a la cual estos cambios ocurren. La energía cambia permitiendo al usuario el encontrar y medir cuantitativamente las transiciones que ocurren en la muestra, y a notar la temperatura donde estos ocurren, y así poder caracterizar los procesos de fusión del material, transiciones vítreas, o transiciones de intervalos más complejos.

Una de las grandes ventajas de la calorimetría diferencial de barrido es que las muestras pueden ser fáciles de encapsular, usualmente con poca o nada de preparación, listas para ser puestas en el equipo de la calorimetría diferencial de barrido, lo que hace posible que las mediciones sean rápidas y sencillas de hacer.



**Figura 2.33.** Transiciones detectables mediante la calorimetría diferencial de barrido. En esta figura las transiciones endotérmicas aparecen como picos positivos. (de Saja<sup>[xx]</sup>, 2005.)

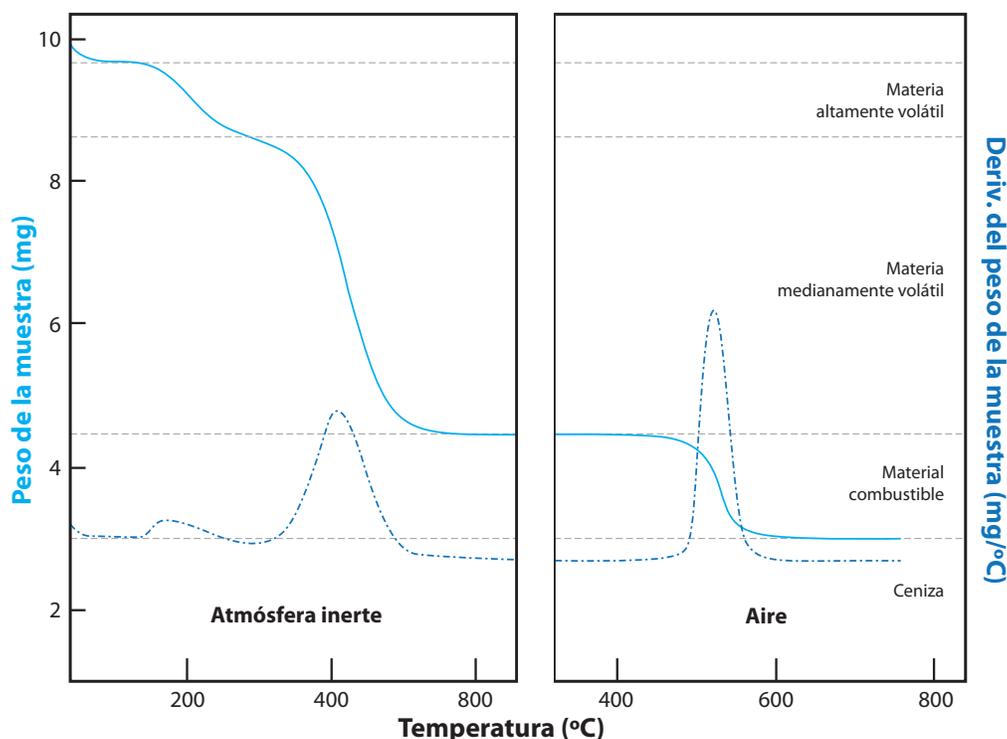
**a. Medición del flujo de calor**

La principal propiedad que se mide por la calorimetría diferencial de barrido es el flujo de calor que entra o sale de la muestra como función de la temperatura o del tiempo, y usualmente se muestra en unidades de milivatios (mW) en el eje de las abscisas. Dado que 1 mW es 1 mJ/s este es literalmente el flujo de energía por unidad de tiempo. El valor real del flujo de calor depende del efecto de la referencia y, por lo tanto, no es absoluto. Lo que importa es la respuesta respecto a la línea base que se produce respecto a la cual cualquier cambio que puede ser medido. El punto de partida de la curva sobre el eje y puede ser escogido como uno de los parámetros iniciales, y debería de colocarse en cero o próximo a éste.

Existen dos distintas convenciones para visualizar la curva del flujo de calor; uno es mostrando las endotermas en una dirección hacia abajo, y la otra hacia arriba. Tradicionalmente, en los sistemas de flujo de calor las endotermas se muestran hacia abajo, debido a que las transiciones endotérmicas resultan de la temperatura diferencial negativa, ya que se deben a una compensación de los sistemas de energía, debido a un incremento de energía de la muestra.

### 2.7.4.2. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico es una técnica instrumental en la cual el peso, o hablando más estrictamente, la masa de la muestra es medida en función del tiempo o de la temperatura. Típicamente, la muestra se calienta a una velocidad de calentamiento (también llamada medición dinámica) o mantenida a una temperatura constante llamada medición isotérmica. La programación del análisis depende del tipo de la información que se quiere recolectar acerca de la muestra. Adicionalmente, la atmósfera utilizada durante un experimento del análisis termogravimétrico juega un papel importante y éste puede llegar a ser reactivo, oxidativo o inerte. También pueden llegarse a realizar cambios de atmósfera durante una medición.



**Figura 2.34.** Termograma típico del análisis termogravimétrico de un polímero, donde se observa las transiciones más comunes: la materia altamente volátil (MAV), la materia medianamente volátil (MMV), la materia combustible (MC), y las cenizas (C). (Seidel<sup>[xxi]</sup>, 2008.)

Los resultados de una medición del análisis termogravimétrico son usualmente mostrados como un termograma del análisis termogravimétrico, que consiste en una gráfica de la masa o el por ciento de la masa en función de un intervalo de temperatura o tiempo definidos. Una alternativa y complemento a esta presentación gráfica es el uso de la primera derivada de la curva del análisis termogravimétrico con respecto a la temperatura o al tiempo. Ésta llega a mostrar la velocidad a la cual la masa cambia y es conocida como el diferencial termogravimétrico.

Los cambios en la masa ocurren cuando la muestra pierde material o cuando reacciona con la atmósfera circundante. Esto produce escalones en una curva del análisis termogravimétrico o picos en la curva de la derivada del análisis termogravimétrico. Los distintos efectos pueden causar a una muestra la pérdida, o hasta la ganancia, de masa de manera que produce escalones en la curva del análisis termogravimétrico. Estos incluyen los siguientes:

- Evaporación de constituyentes volátiles; desecación o deshidratación; desorción de gases, humedad y otras sustancias volátiles; pérdida de aguas de cristalización.
- Oxidación de metales en aire u oxígeno.
- Descomposición oxidativa de sustancias orgánicas en aire u oxígeno.
- Descomposición térmica en una atmósfera inerte con la formación de productos gaseosos. Con compuestos orgánicos, a este proceso se le conoce como pirólisis o carbonización.
- Reacciones químicas heterogéneas en las que la muestra inicial absorbe materia de la atmósfera. Además de las reacciones en las cuales un producto evoluciona.
- Materiales ferromagnéticos. Las propiedades magnéticas de algunos materiales cambian con la temperatura (transición de Curie).
- Absorción y desorción de agua en un experimento controlado de humedad.

### **a. Determinación del contenido**

Los compuestos poliméricos, en particular los compuestos de hule, contienen cierto número de aditivos. El análisis termogravimétrico puede ser usado para identificar la presencia de estos aditivos, y evaluar los efectos que tienen estos sobre algunas de las propiedades del producto, así como las cantidades usadas. Entre estos encontramos a:

- Los antioxidantes.
- Los aceites de procesado y plastificantes.
- Negro de humo y otros rellenos basados en el carbón.
- Rellenos inorgánicos y otros aditivos inorgánicos.
- Retardantes de flama.

La determinación del contenido es fácil cuando el constituyente que se desea determinar desaparece completamente durante la medición.

En este caso, P (que es la pérdida de masa parcial), puede ser calculado de la pérdida de la masa,  $\Delta m$ , y de la masa inicial de la muestra,  $m_0$ , como a continuación se muestra:

$$P[\%] = \left( \frac{m}{m_0} \right) 100\%$$

En el caso de reacciones estequiométricas donde solo se tiene una única pérdida de masa parcial, P puede ser calculada usando la ecuación:

$$P[\%] = \left( \frac{m}{m_0} \right) \left( \frac{M}{n \cdot M_{\text{gas}}} \right) 100\%$$

donde  $M_{\text{gas}}$  y M son las masas molares de los gases eliminados y el componente original de interés en la muestra del material, y n es el número de moles de gas eliminado por cada mol de muestra del material. Para reacciones no estequiométricas o reacciones complejas, se requiere de una muestra de referencia de pureza conocida donde la curva del análisis termogravimétrico sea medida de antemano bajo las mismas condiciones. El empírico “paso de referencia”  $R_{\text{emp}}$  es calculado como sigue:

$$R_{\text{emp}} = \frac{\Delta m_r}{mP_0}$$

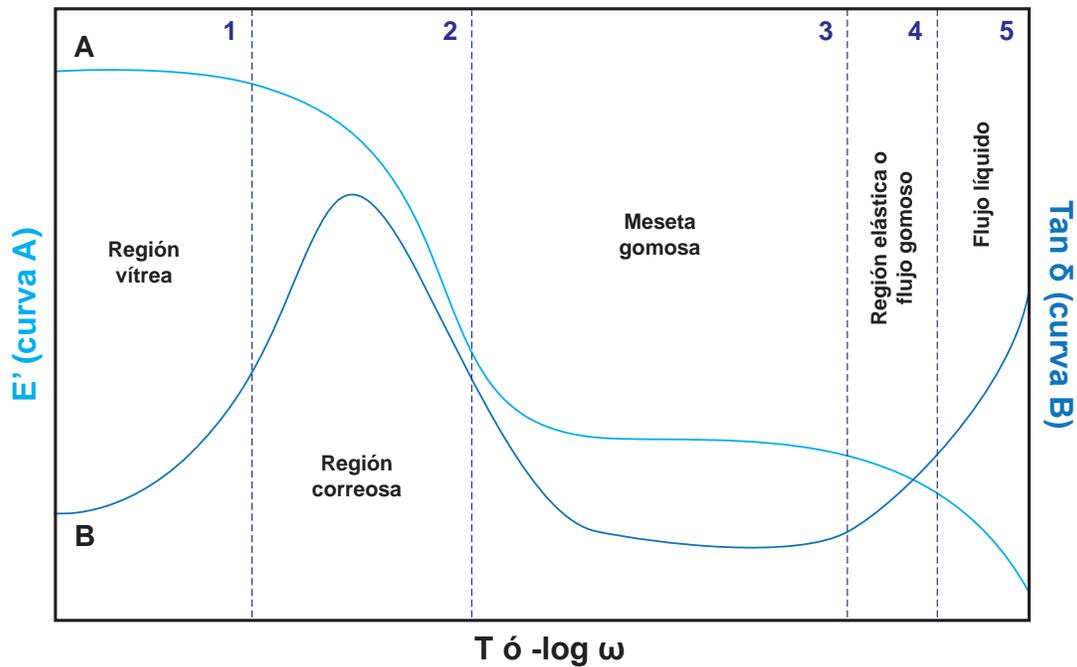
donde  $\Delta m$  es la masa pérdida del escalón medido en %, M es la masa de la muestra usada, y  $P_0$  es la pureza del contenido de la muestra de referencia en %. El peso de referencia es necesario para la evaluación de la determinación del contenido del material perdido.

$$P[\%] = \left( \frac{m}{m_0 \cdot R_{\text{emp}}} \right) 100\%$$

#### 2.7.4.3. Análisis mecánico dinámico

El análisis mecánico dinámico es un método en el cual se estudian los procesos de relajación en polímeros y sus determinaciones mecánicas inherentes. Las mediciones que se obtienen del análisis mecánico dinámico envuelven pequeñas deformaciones mecánicas cíclicas a una muestra y la medición de su respuesta a la fuerza recibida.

Los métodos del análisis mecánico dinámico son ampliamente usados por analistas térmicos para determinar las propiedades viscoelásticas de los polímeros para ciertos propósitos. Los polímeros lineales amorfos tienen un cierto número de características físicas dependientes del tiempo y de sus mediciones de temperatura. Estas están ilustradas en la figura 2.35 en términos de su módulo y están clasificadas como vítreo, cuero, elástico, flujo elástico y viscosos.



**Figura 2.35.** Termograma típico del análisis mecánico dinámico para la determinación del módulo de almacenamiento dinámico ( $E'$ ) y del factor de pérdida ( $\tan \delta$ ). (Seidel<sup>[xxii]</sup>, 2008.)

Todos los polímeros lineales amorfos exhiben estos cinco estados físicos cuando son observados en un amplio intervalo de tiempo y de temperatura. Los polímeros que son cristalinos o han sido entrecruzados no exhiben el flujo elástico ni la respuesta viscosa.

La región 2 de la figura 2.35 corresponde a la transición vítrea, la cual sirve como un importante punto de referencia o su correspondiente estado para su respuesta viscoelástica. El estado físico que los polímeros exhiben, particularmente, durante una medición en el análisis mecánico dinámico, refleja su movimiento molecular en función del tiempo o de la frecuencia a una temperatura dada. En general, el módulo decrece al ir decreciendo la frecuencia o al ir incrementando la temperatura. Es un hecho que hay una fuerte relación entre el tiempo y la temperatura.

Cualquier medición mecánica o reológica puede llevarse en modo dinámico, por ejemplo con una fuerza oscilatoria senoidal. En un experimento de ensayo de tensión envolviendo una fuerza de oscilación,  $F(\omega) = F_0 \sin(2\pi \cdot t\omega)$  donde  $F_0$  es la amplitud de la fuerza,  $\omega$  es la frecuencia y  $t$  el tiempo, dando un incremento al esfuerzo dinámico,  $\sigma^*(\omega) = F(\omega)/A = \sigma_0 \sin(2\pi \cdot t\omega)$ , donde  $A$  es el área de la sección transversal de la probeta. La deformación resultante,  $\epsilon^* = L(\omega)/L_0$ , para el material viscoelástico se muestra en una componente “en fase” y una componente “fuera de fase”,  $\epsilon^* = \epsilon' \sin(2\pi \cdot t\omega) + \epsilon'' \cos(2\pi \cdot t\omega)$ . Típicamente, la deformación es un parámetro independiente,  $\epsilon^* = \epsilon_0 \sin(2\pi \cdot t\omega)$  y el esfuerzo dinámico es una respuesta compleja, dado que la respuesta del material con frecuencia es función de la deformación máxima,  $\epsilon_0$ .

El módulo de Young complejo se determina como,  $E^* = E' + i E''$ , así también se puede asociar al factor de pérdida como,  $E''/E' = \tan \delta$ . Caso similar, la viscosidad compleja ( $\eta^*$ ), puede determinarse por medio de un experimento por cizallamiento.

En muchos instrumentos mecánicos dinámicos comerciales se determina el estado físico de los materiales que cambia con la frecuencia aplicada tal que:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \text{sen}(t\omega)$$

ésta es la función generalizada de la tensión senoidal en una notación compleja, donde  $\varepsilon_0$  es la amplitud de la tensión,  $\omega$  es la frecuencia angular en radianes del seno de la onda (rad/s).

**a. Modelos matemáticos ideales en las mediciones en análisis mecánico dinámico**

Para el esfuerzo dinámico aplicado,  $\varepsilon^* = \varepsilon_0 \text{sen}(2\pi \cdot t\omega)$ , el comportamiento elástico ideal de Hooke corresponde al esfuerzo complejo que está en fase con la deformación aplicada:

$$\sigma^* = \sigma_0 \text{sen}(2\pi \cdot t\omega) = E \cdot \varepsilon_0 \text{sen}(2\pi \cdot t\omega),$$

para este comportamiento elástico  $E'' = 0$ . Para un fluido newtoniano, un fluido viscoso ideal, el esfuerzo esta dado por:

$$\sigma = \eta(d\varepsilon/dt),$$

$d\varepsilon/dt$  es la deformación dinámica,  $\varepsilon^* = \varepsilon_0 \text{sen}(2\omega t)$ , esta dada por:

$$d\varepsilon/dt = 2\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot \cos(2\pi \cdot t\omega),$$

así, para un material con pérdidas ideal,

$$\sigma^* = 2\pi\omega \cdot \varepsilon_0 \cdot \eta \cdot \cos(2\pi \cdot t\omega) \text{ y } E' = 0.$$

Los experimentos en el análisis mecánico dinámico pueden llevarse a cabo en fluidos no newtonianos, como es el caso de las mezclas de polímeros para la determinación de componentes elásticos de un fluido viscoelástico o de un sólido plástico o de un elastómero a determinar su componente viscosa de su sólido viscoelástico.

La complianza o docilidad,  $D(t)$ , es la función inversa del módulo dinámico,  $E$ . Para obtener el valor de  $D^*$ , se requiere del valor complejo del conjugado de la magnitud de  $E^*$ :

$$D^* = \frac{1}{E^*} = \frac{E'}{(E')^2 + (E'')^2} - i \frac{E''}{(E')^2 + (E'')^2} = D' - iD''$$

***b. Consideraciones experimentales sobre la deformación aplicada.***

Normalmente, el esfuerzo de carga y las deformaciones aplicadas en el análisis mecánico dinámico son pequeñas (0.1 – 1%) y tienen poca influencia sobre la estructura de los materiales, lo cual es deseable en la mayoría de los materiales estudiados en el análisis mecánico dinámico, ya que se pueden describir como viscoelásticos.

Se procura mantener la deformación dentro de esta región viscoelástica, donde el módulo tiene un valor constante y es independiente de la deformación aplicada. Conforme la deformación aumenta, el módulo cambia debido a que se adentra en la zona de un comportamiento no lineal. Esto puede ocasionar un comportamiento de resonancia, provocado por el factor de amortiguamiento. Mientras se mantenga una deformación menor a 0.2%, la mayoría de los materiales se comportarán en la región viscoelástica (excepto los hules mezclados con carbón). Generalmente, los rangos de fuerza y los tamaños de muestra para el análisis dinámico mecánico aseguran que se cumplan las condiciones anteriores.

La mejor forma de verificar que la deformación aplicada está dentro del comportamiento lineal es hacer un barrido de deformación de 0.01 a 5% (o la máxima deformación posible) y observar el comportamiento de los módulos. Si se tiene un valor constante a través de todo el intervalo se tiene un comportamiento elástico o lineal. Si en un punto existe un comportamiento diferente es porque se está en la zona no lineal o viscosa y, a menos que se requiera estudiar este comportamiento, es recomendable utilizar deformaciones menores al valor de deformación viscosa. La mayoría de los hules estarán dentro de la región lineal hasta una deformación aproximada de 10% y, de manera general, la deformación a aplicarse debe estar por debajo del 2%.

***c. Configuración de los experimentos***

Un experimento por análisis mecánico dinámico da mejores resultados si el material se calienta de una temperatura más baja a una más alta. Esto debido a que la muestra se puede encoger a medida que se enfría y puede perder contacto con la geometría seleccionada, ocasionando que la medición de módulos sea errónea. Debido a esto, las geometrías que ocupan pinzas para sujetar la muestra deben apretarse a la temperatura más baja de trabajo y siempre por debajo de la temperatura de transición vítrea, si es posible. Los tornillos que sujetan al material en las pinzas son apretados con un dispositivo capaz de aplicar una medida de torque específica. Esto asegura obtener los valores de módulos más altos y la reproducibilidad es mejor, especialmente con operadores diferentes.

Si se van a llevar a cabo experimentos a una temperatura en la que el material es suave, los tornillos de las pinzas pueden ser apretados solo con la fuerza de los dedos; de lo contrario se puede apretar demasiado las muestras y ocasionar una deformación del material.

### *Experimentos con barrido de temperatura.*

Este tipo de experimentos son los más comunes, ya que llegan a abarcar el 80% de las mediciones hechas en el análisis dinámico mecánico.

### *Experimentos con barrido de frecuencia*

Este tipo de experimentos es útil para la determinación de propiedades de amortiguamiento mecánico o sonoro de materiales como función de la frecuencia; de manera específica el estudio a frecuencias cercanas a la de resonancia.

### *Experimentos con incremento de temperatura y multifrecuencia.*

Estos experimentos con la combinación de condiciones isotérmicas y barridos de frecuencia, que son utilizados para la investigación detallada de procesos en los cuales se determina una transición en el material. En especial, este tipo de experimentos requieren bastante tiempo para llevarse a cabo; aproximadamente entre 10 y 24 horas. Se requieren materiales que básicamente permanezcan en la misma fase durante el experimento y solo presenten una transición bien definida. Esto excluye una gran cantidad de materiales.

Es útil llevar a cabo un experimento inicial de barrido de temperatura a múltiples frecuencias para verificar que la muestra es adecuada para dicha prueba y ahorrar tiempo o hacer algún cambio en la configuración del equipo.

### *Experimentos de relajación por esfuerzo*

El equipo de análisis mecánico dinámico se puede utilizar para hacer pruebas de esfuerzo-deformación y, en algunos casos, experimentos de esfuerzo-relajación. Estos son útiles cuando se requiere estudiar un material a una temperatura y carga específicas. [38,39]

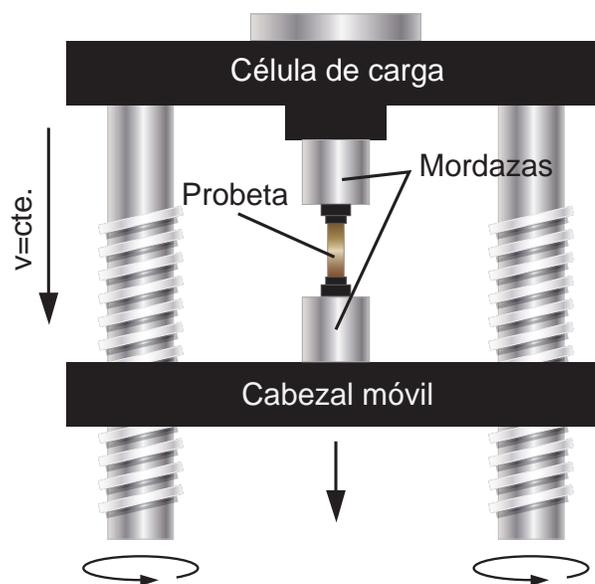
## 2.7.5. Propiedades Mecánicas

Una de las características más importantes de los materiales en general son aquellas relacionadas con su uso final. En este sentido, el estudio de las propiedades mecánicas es una de las más interesantes, pues restringe la aplicación específica de un material.

La aproximación más común en el estudio de las propiedades mecánicas de los materiales es el conocido modelo continuo, tratamiento en el que se ignora la naturaleza atómica y molecular del material, al analizarse los resultados de acuerdo con las leyes de la elasticidad y de la dinámica de fluidos.

### 2.7.5.1. Ensayo de tracción

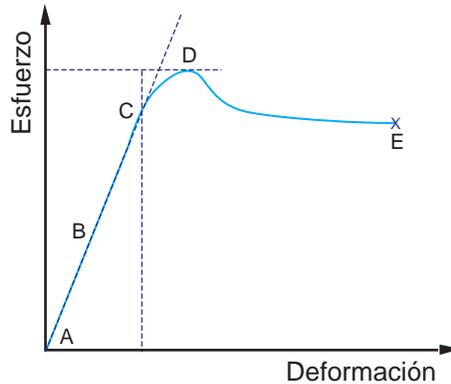
El ensayo de tracción se utiliza para evaluar varias propiedades mecánicas de los materiales que son importantes en el diseño, dentro de las cuales se destaca la resistencia.



**Figura 2.36.** Representación gráfica de una máquina universal de ensayos mecánicos, donde se lleva a cabo un ensayo de tracción. (de Saja<sup>[xxiii]</sup>, 2005.)

En este ensayo, la muestra se deforma usualmente hasta la fractura, que se da al incrementarse gradualmente la tensión aplicada uniaxialmente a lo largo del eje longitudinal de la muestra. Las muestras normalmente tienen una sección transversal rectangular en el caso de materiales poliméricos. Durante la tensión, la deformación se concentra en la región central más estrecha, la cual tiene una sección transversal uniforme a lo largo del espécimen de prueba. La muestra se sostiene por sus extremos en la máquina por medio de mordazas, que a su vez someten la muestra a tensión a una velocidad constante. La máquina al mismo tiempo mide la carga aplicada instantáneamente y la elongación resultante (usando un extensómetro).

Un ensayo de tracción normalmente dura pocos minutos y es un ensayo destructivo, ya que la muestra es deformada permanentemente y usualmente se fractura. Teniendo en cuenta las dimensiones originales de la probeta es sencillo obtener, a partir de los datos anteriores, la denominada curva esfuerzo-deformación (ver fig. 2.37).

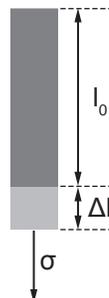


**Figura 2.37.** Parámetros que se pueden determinar a partir de una curva típica para ensayos de esfuerzo-deformación. El módulo de Young se determina a través de la pendiente en la curva de la zona lineal A-B. El punto C es el límite de proporcionalidad. El punto D, donde se encuentra el máximo de la curva es el punto de fluencia. La deformación plástica se encuentra en la zona D-E. El punto de ruptura se da en E. (de Saja<sup>[xxiv]</sup>, 2005.)

### 2.7.5.2. Esfuerzo y deformación

El estudio de las propiedades mecánicas se refiere a la respuesta que un cuerpo da cuando se le somete a una fuerza externa, la cual genera relaciones del tipo tensorial con la deformación que sufre este material en general válidas para la zona elástica.

De los diferentes ensayos existentes, el más empleado es el ensayo de tracción en una dimensión uniaxial, el cual entrega la mayoría de los datos relevantes para un primer estudio mecánico de materiales. Este ensayo consiste en someter la probeta a una velocidad de deformación constante, y en medir la fuerza necesaria para cada deformación, esto se realiza generalmente hasta que el material se fractura.



**Figura 2.38.** Probeta rectangular sometida a un experimento de ensayo de tracción. (de Saja<sup>[xxv]</sup>, 2005.)

Finalmente, se construye una curva donde en el eje de las abscisas se muestra la deformación del material y en el eje de las ordenadas la tensión requerida.

Es importante señalar que, para independizarse de las dimensiones particulares de cada probeta, en vez de trabajar con la fuerza (F) se utiliza el esfuerzo a la tensión ( $\sigma$ ), la cual se define como la fuerza aplicada dividida por el área transversal de la muestra:

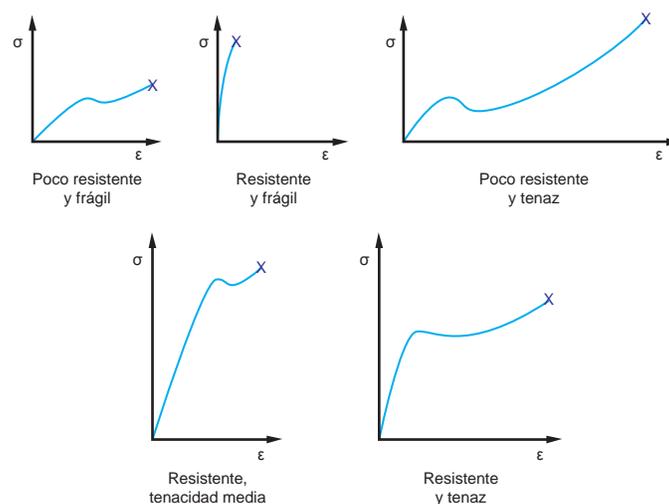
$$\sigma = \frac{F}{A(t)}$$

Se utiliza el termino A(t) para mostrar explícitamente la dependencia del área con la deformación que sufre el material, o que es lo mismo, con el tiempo de estiramiento. Generalmente es mucho más fácil trabajar sólo con el área inicial ya que se evita medir constantemente las dimensiones de las probetas, y en ese caso a la tensión se le llama nominal o de ingeniería. Cabe señalar que, en general, es una muy buena aproximación el suponer que el área de la probeta es constante en la zona elástica (ver más adelante su definición).

Con la deformación ( $\epsilon$ ) sucede algo similar y se trabaja generalmente con la deformación nominal o de ingeniería:

$$\epsilon = \frac{L - L_0}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0}$$

donde  $L_0$  se refiere al largo inicial de la muestra; sin embargo también existe una definición más precisa, que se denomina deformación verdadera. En lo que sigue se trabajará con los valores nominales o de ingeniería.



**Figura 2.39.** Curvas típicas para ensayos de esfuerzo-deformación en polímeros. (de Saja<sup>[xxvii]</sup>, 2005.)

Una de las grandes dificultades que presentan los polímeros, desde el punto de vista mecánico, es la gran dependencia que tienen sus propiedades de la temperatura y de la velocidad de deformación. Lo anterior debido a su comportamiento viscoelástico, que en primera aproximación es producto de los altos tiempos de relajación de los procesos microscópicos, debido así al alto peso molecular. Para tener una idea, la figura 2.39 muestra los diferentes tipos de comportamiento de materiales poliméricos con los que uno se puede encontrar, los cuales además se pueden tener para un mismo material sólo modificando la temperatura del ensayo.

**a. Deformación elástica.**

A bajas deformaciones se dice que el material sufre una deformación elástica, término que manifiesta un proceso reversible, o sea, el material almacena energía, por lo que cuando cesa la fuerza externa, el material en esa zona es capaz de volver a su estado (o longitud) inicial. Para ello disipa la energía acumulada. En general, esta zona elástica coincide con la zona lineal de la curva esfuerzo-deformación, por lo que se emplea la siguiente relación (análoga a la ley de Hooke<sup>x</sup>), válida sólo para la zona elástica lineal:

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} = \frac{F/A_0}{\Delta L/L_0} = \frac{FL_0}{A_0\Delta L}$$

La constante E se denomina módulo de elasticidad o de Young, y de la expresión queda claro su significado: es la constante que relaciona, en la zona elástica lineal, la tensión con la deformación. Con lo anterior su cálculo resulta directo: es la pendiente a bajas deformaciones en la curva (en realidad recta, pues la definición impone la condición lineal) esfuerzo-deformación; el requisito de baja deformación es sólo para garantizar la linealidad, recordemos que este módulo está definido como una constante. Hay que señalar que hay veces que el módulo se define como la pendiente cuando el material sufre un porcentaje de deformación dado, por ejemplo 10%, sin embargo esta definición no es precisa puesto que pueden existir materiales que sufran deformación elástico lineal sólo por debajo del valor señalado, con lo que se cometería un error en el cálculo del valor del módulo.

Un término muy utilizado en ingeniería es el de rigidez, el cual se relaciona con la “dificultad” que se tiene para deformar una muestra; en nuestro caso, un material rígido se referirá a uno con alto módulo de elasticidad. Una curva con deformación homogénea es la típica curva para un

<sup>(x)</sup> Relación entre la ley de Hooke y el módulo elástico o de Young:

$$F = kx \text{ donde, } k = \frac{EA_0}{L_0} \text{ y } x = L \text{ se tiene que: } F = \left( \frac{EA_0}{L_0} \right) L$$

material elastomérico. Es decir, el material sufre altas deformaciones del tipo elásticas. Si decimos que el material sufre una deformación elástica en casi toda la curva y vemos la forma de la curva podemos concluir que el material sufre una deformación del tipo elástico no lineal, y si quisiésemos emplear una relación como la anterior, tendríamos que definir un módulo que fuese dependiente de la deformación.

Antes de entrar en los detalles específicos del comportamiento mecánico de los polímeros, hay que señalar que los polímeros se pueden separar en dos clases: amorfos y cristalinos. Los primeros caracterizados por no tener un ordenamiento de largo alcance (como puede ser una estructura cristalina), por lo que no presentan un proceso de fusión, y los segundos caracterizados por tener un orden definido, por lo cual presentan fusión (destrucción del orden cristalino). Sin embargo, no existen los polímeros 100% cristalinos, y siempre se presentará una fase amorfa junto con la fase cristalina, por lo que también se habla de polímeros semicristalinos. El comportamiento mecánico dependerá si estamos hablando de un polímero amorfo o semicristalino.

El caso de los polímeros elastoméricos es un poco distinto, pues recordemos que un material de estas características tiene uniones químicas entre sus cadenas, por lo que se dice que el material está entrecruzado. Así, cuando se le somete a una fuerza externa, el material tenderá a volver a su estado inicial debido a que las cadenas no actúan independientes unas de otras. En este caso se dice que son los procesos entrópicos los que gobiernan este tipo de comportamiento, ya que las cadenas tenderán a su estado más desordenado, tomando en cuenta que cuando se deforma al material éste se “ordena”.

Volviendo al caso de materiales semicristalinos, por tratarse de grandes moléculas, siempre existirán dos fases o componentes: una cristalina y otra amorfa. En este tipo de materiales es muy importante ver el efecto de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), que sólo afecta a la fase amorfa. Si realizamos un ensayo de tracción por debajo de la  $T_g$ , tanto la parte amorfa como la parte cristalina tendrán un comportamiento similar, pues ambos son rígidos.

Sin embargo, cuando realizamos ensayos mecánicos por encima de  $T_g$  y debajo de la temperatura de fusión de la zona cristalina, resulta que la fase amorfa ya no es un sólido y se comportará como un líquido viscoelástico, por lo que tendrá muy bajo módulo en comparación con la zona cristalina, por lo que se puede hablar de un material compuesto. Con esto se intuye que a mayor cristalinidad, mayor módulo elástico.

**b. Deformación plástica y punto de fluencia.**

La deformación elástica se da en la parte inicial de una prueba de tensión; lo que se observa se le denomina deformación plástica, y se puede definir como aquel proceso donde parte de la energía que se le entrega al material para ser deformado no se recupera, por lo que el material sufre una deformación permanente. Es importante señalar que cuando se llega a esta zona de deformación plástica y al material se le cesa la fuerza externa, existirá una recuperación, que no será total, la cual está asociada a la parte plástica de la deformación.

Este tipo de deformación en el caso de un ensayo de esfuerzo-deformación ocasionará un direccionamiento de las cadenas, lo que trae como consecuencia la anisotropía progresiva del material. Sin embargo, si nos enfocamos en la parte líquida viscoelástica del polímero, es posible que los movimientos brownianos vuelvan a relajar las cadenas a su estado inicial, por lo que la deformación se producirá por movimientos de las cadenas como un todo, en forma análoga a los metales.

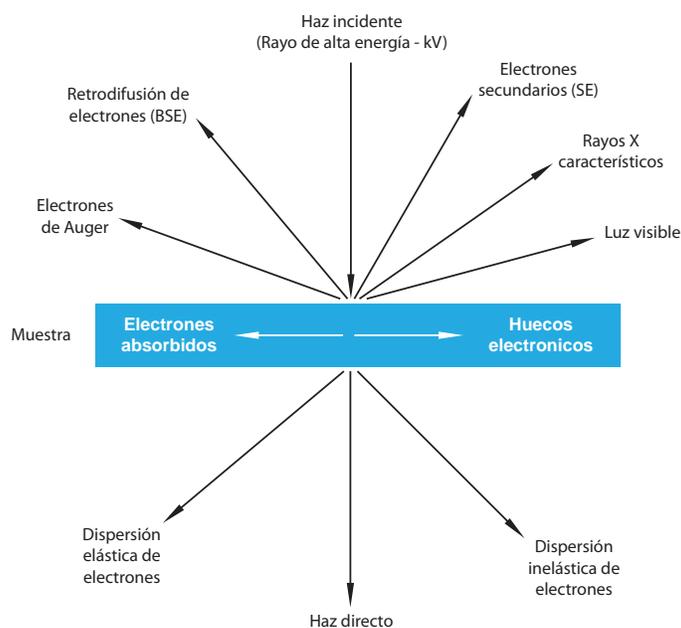
El punto de transición, es decir, el límite entre los procesos elásticos y los plásticos, se denomina punto de fluencia (o cedencia) y queda caracterizado por una tensión y deformación particular denominados de fluencia. En las curvas de esfuerzo-deformación, este punto está caracterizado por el máximo que aparece en esa curva antes de caer el valor de la tensión. En todo caso, cuando no aparece este máximo se toma la intersección de la recta asociada con la zona elástica con la recta de la zona plástica. En una curva de deformación homogénea, ésta no presenta un punto de fluencia definido, pues se supone que no tiene deformación del tipo plástica.

Es importante señalar que la aparición del punto de fluencia coincide generalmente con la aparición de un cuello en la probeta, caracterizado por una disminución muy marcada en la sección transversal de ésta en un punto particular, por lo que el material en esa zona estaría recibiendo una carga o tensión mucho mayor que la que se considera normalmente, producto de la disminución del área en ese punto. Luego, se podría pensar que la aparición del máximo es consecuencia de la formación del cuello, producto de que la carga real sería mucho mayor que la carga nominal. Sin embargo, en gráficos donde se muestra la tensión verdadera sigue apareciendo un máximo en algunas muestras, por lo que se concluye que esta disminución en el valor de la tensión en el punto de fluencia es una propiedad inherente a este tipo de materiales, aunque no aparece en todos los polímeros. [40]

## 2.7.6. Microscopía electrónica

El objeto de este conjunto de técnicas es la interacción de los electrones con la materia y la forma de obtener información tanto de la estructura como de los defectos. En muchos sentidos, el microscopio electrónico ofrece una solución ideal a los problemas que presentan los microscopios ópticos, que tienen una longitud de onda ( $\lambda$ )  $\sim 0.5 \mu\text{m}$ , por lo que no pueden obtener resolución atómica, ya que la longitud de onda de la radiación incidente es demasiado grande. En el microscopio electrónico se pueden obtener electrones acelerados con la longitud de onda asociada bastante menor de  $1 \text{ \AA}$ , y por tanto se puede obtener, al menos teóricamente, resolución atómica. Con las lentes adecuadas se pueden transformar los electrones difractados en la imagen real. Además de usarse para difracción e imagen, la microscopía electrónica tiene otros usos.

Los electrones en el microscopio electrónico se generan por efecto termoiónico en un filamento (cátodo) que es generalmente wolframio, y se monocromatizan acelerándolos a través de un potencial en un sistema sometido a vacío. Para un voltaje de  $100 \text{ kV}$ , la longitud de onda asociada a los electrones es  $0.037 \text{ \AA}$  ( $0.01 \text{ \AA}$  para  $1 \text{ MV}$ ). Los electrones interactúan mucho con la materia y  $f_e \sim 10^4 f_x$  y por lo que es posible la difracción de electrones de muestras gaseosas. De hecho, muchas estructuras moleculares (distancias y ángulos de moléculas inorgánicas y orgánicas simples) fueron determinadas a partir de la mitad de la década de los años cuarenta a partir de datos de difracción de electrones en muestras gaseosas.



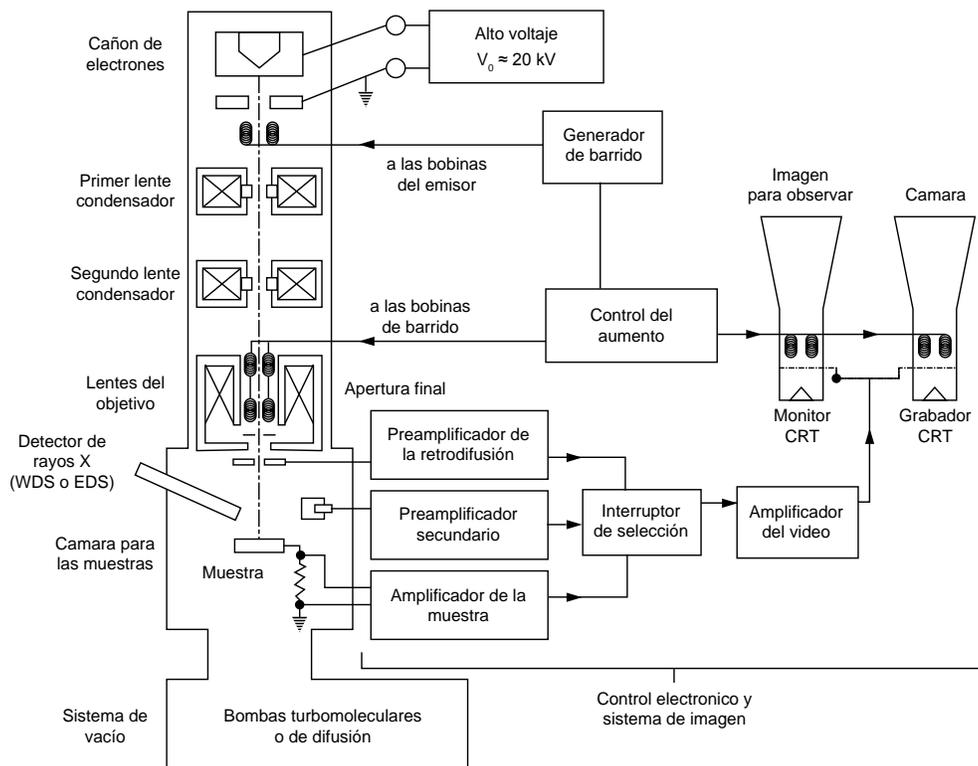
**Figura 2.40.** Interacción del haz de electrones con la muestra. (UMA<sup>[xxviii]</sup>, 2004.)

(y) Se refiere a la intensidad del haz difractado que se da matemáticamente a partir de una aproximación cinemática de la difracción de electrones en función de un factor estructural ( $f_e$ ) y de la capacidad de dispersión de un átomo o factor de forma atómica ( $f_x$ ).

Sin embargo, la interacción entre los electrones y la materia es tan fuerte que no se cumple la teoría cinemática y, por tanto, interpretar las intensidades de la difracción de electrones es muy complicado. En casos especiales y con mucho tiempo de estudio ya se están resolviendo estructuras desconocidas a partir de difracción de electrones. En la figura 2.40 se muestra las diferentes respuestas que da un material al ser estimulado con un haz de electrones. Estas interacciones originan algunas de las técnicas que se verán a continuación.

**a. Microscopía electrónica de barrido**

En la microscopía electrónica de barrido el haz de los electrones secundarios de baja energía (<50 eV) emitidos de la superficie de la muestra se puede utilizar para dar un tipo de imagen. Para facilitar esta emisión de electrones se metaliza la muestra, es decir, se recubre de una pequeña capa de un metal conductor como el Au. El haz de electrones se puede concentrar en una zona diminuta (~20 Å) que puede barrer la superficie del espécimen al ser deflectado por bobinas adecuadas. Los electrones secundarios se detectan por encima del espécimen y la imagen muestra la intensidad de los electrones secundarios emitidos por las diferentes partes de la muestra. El esquema de un microscopio electrónico de barrido se da en la figura 2.41. La microscopía electrónica de barrido es muy útil para estudiar la morfología de los polímeros.

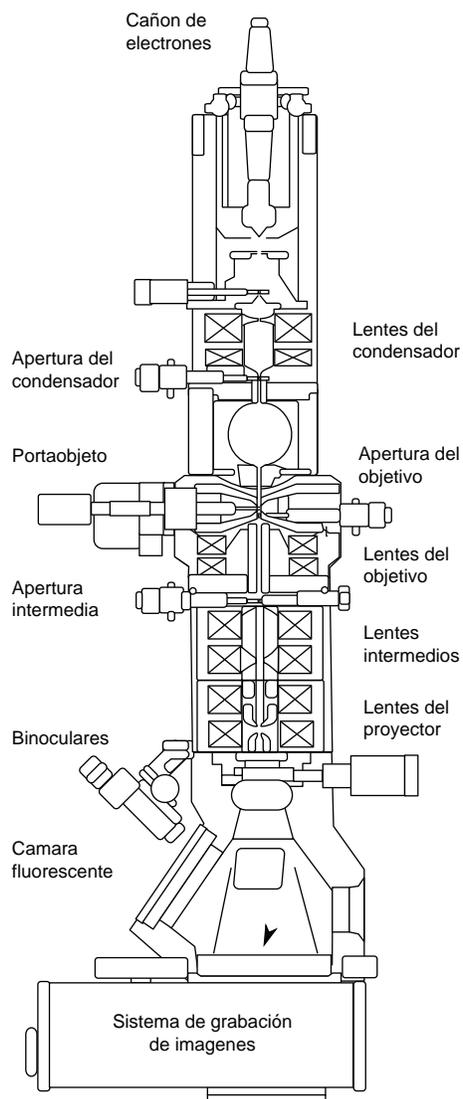


**Figura 2.41.** Esquema de un microscopio electrónico de barrido. (Hochgraf<sup>[xxviii]</sup>, 1998.)

### b. Microscopía electrónica de transmisión.

En la microscopía electrónica de transmisión, los electrones difractados, al pasar a través de la muestra, generan un difractograma que puede ser transformado directamente en imagen mediante lentes magnéticas, forman la proyección de la estructura cristalina a lo largo de la dirección de los electrones.

Tanto el difractograma de electrones como la imagen reconstruida se puede proyectar en una pantalla. El esquema se muestra en la figura 2.42. Las microfotografías de difracción de electrones de precisión para monocristales (microcristales) se pueden obtener orientando los microcristales de pequeño espesor ( $< 1\mu\text{m}$ ). Uno puede seleccionar un microcristal de la muestra y obtener el difractograma de ese microcristal, lo cual es una ventaja al estudiar muestras polifásicas ya que



**Figura 2.42.** Esquema de un microscopio electrónico de transmisión. (Wikipedia<sup>[xxix]</sup>, 2009.)

la difracción de neutrones y de R-X no permiten seleccionar la fase deseada, sino que siempre se obtiene la superposición de los difractogramas de todas las fases presentes en la muestra. Con cuidado y un buen microscopio electrónico es posible obtener imágenes con resolución atómica, permitiendo que el número adecuado de haces difractados contribuyan a la imagen. El poder de resolución depende de la longitud de onda y de la calidad de las lentes del objetivo (la que producen la primera imagen) siendo  $d_{\min} \propto C_s^{1/3} \lambda^{2/3}$ , donde  $d_{\min}$  es el diámetro mínimo de apertura,  $C_s$  es el coeficiente de aberración esférico de las lentes del objetivo y  $\lambda$  la longitud de onda del haz de electrones. En las mejores condiciones, con aparatos buenos, se puede obtener una resolución de aproximadamente 1.5 Å.

Las imágenes se pueden producir a partir de los electrones dispersados (imágenes de campo oscuro) o a partir de los electrones directos que han atravesado la muestra sin interacción (imágenes de campo claro/brillante). Hay que tener en cuenta el espesor de la muestra y de las condiciones de focalización. Los microcristales muy delgados son ideales para este análisis con un espesor  $< 500$  Å y se deben tomar varias fotos con diferentes condiciones de focalización. Las imágenes se pueden comparar con las generadas/calculadas a partir de una estructura modelo y de unas condiciones de focalización determinadas. La imagen viene dominada por la presencia de átomos pesados, ya que el factor de dispersión de los electrones varía mucho con el número atómico. También es importante recordar que la imagen que se graba es la proyección de la estructura a lo largo de la dirección del haz, lo que conlleva a problemas a la hora de la interpretación de las imágenes.

No hay una forma directa de reconstruir la estructura tridimensional de un material a partir de una proyección determinada a lo largo de un eje. Por esto, los métodos para obtener las estructuras de compuestos a partir de imágenes por microscopía electrónica de transmisión, se basan en la comparación entre las imágenes observadas y las calculadas mediante un modelo estructural, para unos tamaños/espesores de cristal y condiciones de focalización dadas.

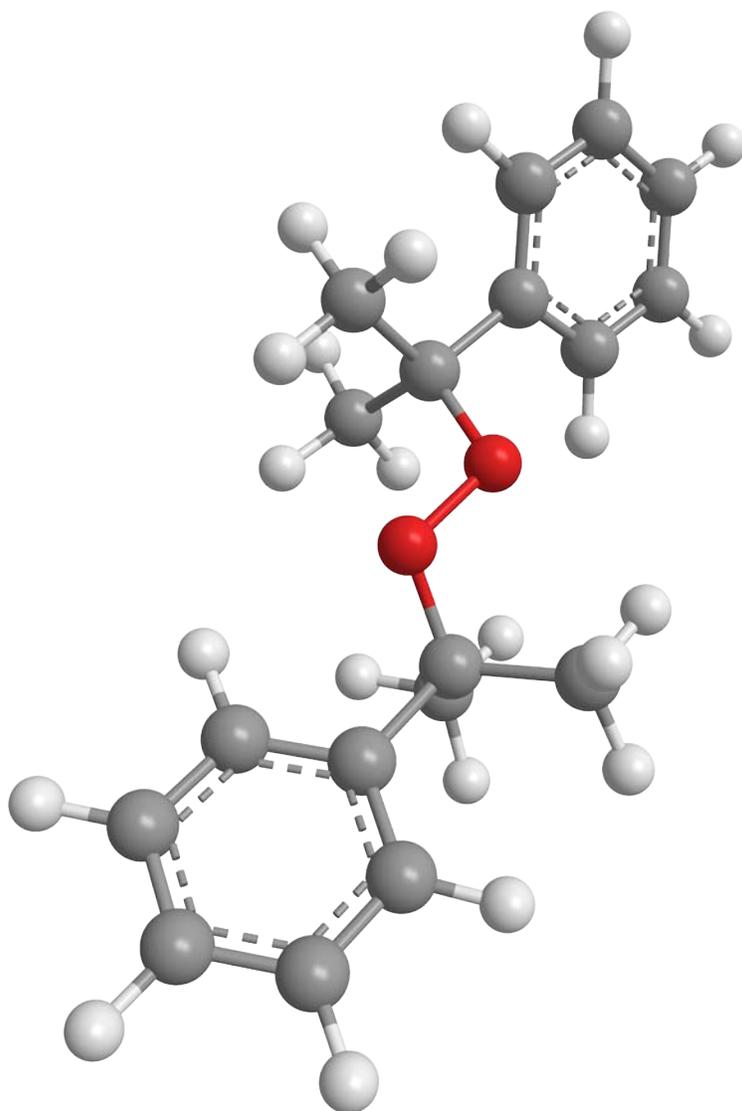
Se debe partir de un modelo estructural bastante aproximado y la optimización de las coordenadas atómicas dan errores mucho mayores que los métodos basados en difracción de R-X y de neutrones. El contraste que se observa en la microfotografías por microscopía electrónica de transmisión se debe a las diferencias en el potencial electrostático en el cristal.

Otra limitación de la microscopía electrónica de transmisión es que muchos materiales no sobreviven a las condiciones que existen en la cámara del microscópico: a) alto vacío y b) impacto de electrones acelerados. Muchas muestras se transforman ya que pueden perder el agua de hidratación o las moléculas orgánicas se pueden volatilizar o reaccionar. Sin embargo, esta técnica

tiene una ventaja fundamental, ya que permite mostrar los defectos en los materiales, lo que es muy difícil de estudiar con otras técnicas. Algunos electrones que atraviesan la muestra son dispersados elásticamente (difractados).

**c. Caracterización de defectos.**

La microscopía electrónica es la técnica ideal para estudiar los defectos en los sólidos reales. No solo las fronteras de grano y discriminar entre fases, sino además para entender los defectos en un intervalo muy amplio, desde el orden de micrómetros ( $\mu\text{m}$ ) hasta un orden de nanómetros (nm). Se emplea tanto las técnicas microscopía electrónica de barrido como la microscopía electrónica de transmisión. Mediante la microscopía electrónica se puede visualizar defectos puntuales (Frenkel y Schottky) así como los defectos lineales (o dislocaciones) siendo los más comunes las dislocaciones de borde y las dislocaciones en espiral. El estudio de estos defectos es muy importante para entender la respuesta de los materiales a esfuerzos mecánicos, principalmente en el caso de metales y aleaciones. [41,42]



## 3. Metodología experimental

---

*"Es una vieja creencia nuestra que los poderosos elementos entre los que el minero actúa con osadía lo aniquilarán si no pone el esfuerzo de todo su ser en afirmar su dominio sobre ellos, si da espacio a otros pensamientos que debilitan las fuerzas que ha de dedicar, indivisas, al trabajo en la tierra y el fuego."*

*Las minas de Falun, E. T. A. Hoffmann*

---

En este capítulo se presentan las diferentes materias primas empleadas en esta tesis. También se indican aquellos aspectos de carácter experimental relacionados con las técnicas utilizadas en la obtención de los nanocompuestos, así como su caracterización.

### 3.1. Descripción de las materias primas y equipo instrumental

#### a. Materias Primas

El hule acrilonitrilo butadieno que se utilizó en este estudio fue el hule nitrilo Nipol® 35-5 de la compañía Zeon Chemicals [1]. El hule cis-1,4-poliisopreno natural (hule natural) que se utilizó fue el hule natural grado técnico SGR-5L de las plantaciones Campollo® en Guatemala. El acelerante "S" (Acelerante MBTS), el Oxzinal® 800 (óxido de zinc proceso francés, sello rojo), y el azufre de grado industrial, al igual que el hule natural y hule nitrilo se adquirieron en México de la empresa Suministros y Especialidades [2]. El ácido esteárico (grado cosmético), y el surfactante Amisoft® HS-11P(F) de la compañía Ajinomoto®, fueron comprados en Lipoquímica [3]. La amina 1-amino-undecano (Aldrich U1400 undecylamine 98%,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}_2$ , CAS:7307-55-3), la amina 1-amino-dodecano (Aldrich 325163 dodecylamine  $\geq 99\%$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$ , CAS:124-22-1), la amina 1-amino-tetradecano (Aldrich T10200 tetradecylamine 95%,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{NH}_2$ , CAS: 2016-42-4), la amina 1-amino-octadecano (Aldrich O1408 octadecylamine TG 90%,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_2$ , CAS:124-30-1), y la amina 1,10-diaminododecano (Aldrich D14204 1,10-diaminododecane 97%,  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}_2$ , CAS:646-25-3) utilizadas para modificar a la arcilla montmorillonita fueron adquiridas de la compañía Sigma-Aldrich® [4]. El etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ), metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) y el tricloruro de metilo ( $\text{CHCl}_3$ ) fueron adquiridos de la compañía J. T. Baker. La arcilla que se utilizó fue la montmorillonita PGN de Nanocor® [5].

#### b. Equipo e instrumentos

A continuación se enumeran cada uno de los instrumentos con los que se caracterizó y probó a cada uno de los especímenes:

- Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier, acoplado a un equipo de reflectancia total atenuada: Thermo Scientific Nicolet™ 6700 con el accesorio Smart Orbit. [6]
- Termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido: TA Instruments® SDT Q600.
- Calorimetría diferencial de barrido: TA Instruments® 2910.
- Análisis mecánico dinámico: TA Instruments® Q-800.
- Reología: TA Instruments® AR1000-N. [7,8]
- Difracción de rayos X: Siemens® Diffractometer D5000. [9]

- Ultramicrotomía por criogenica: RMC® MT-7000.
- Revestimiento de capa fina por pulverización iónica: JEOL® JFC-1100.
- Microscopia electrónica de barrido: Leica® Stereoscan 440.
- Microscopia electrónica de transmisión: JEOL® JEM-1200EX.
- Pruebas mecánicas (tensión a la ruptura): Instron® 5500R.
- Medición de la masa (balanza analítica): Ohaus® Pioneer™ con INCAL PA214C.
- Homogeneizador: Braun® Multiquick™ Professional MR5550 CA.
- Mezcladora: Dumore® 20-011, serie no. 8261, operado a 115V, 2.5A, y de 25-60 ciclos a.c., acoplado a una aspa circular multidentada.

## 3.2. Propiedades y preparación de las arcillas

### 3.2.1. Propiedades de la arcilla

La arcilla montmorillonita PGN de Nanocor tiene una pureza del 98% en peso. La mezcla de minerales de arcilla que están presentes, generalmente son de peso específico similar al de la montmorillonita e incluye a la albita, a la calcita, a la dolomita, a la ortoclasa y al cuarzo, entre otros.

El color de la arcilla PGN está entre un color café a un color crema. El color de la arcilla se debe principalmente a la sustitución por hierro, titanio y manganeso en las redes de la estructura y depende del nivel de sustitución y de los valores de los estados de valencia de sus cationes. Dado que estos metales ocupan posiciones de coordinación centrales dentro de la estructura, éstos no son removidos.

El análisis químico elemental dado por Nanocor para una arcilla PGN es de: 48.7% de O, 3.21% de Na, 1.65% de Mg, 12.35% de Al, 29.65% de Si, 0.03% de P, 0.06% de S, 0.04% de K, 0.20% de Ca, 0.10% de Ti, 0.02% de Mn, y de 3.99 de Fe. Las propiedades físicas dadas por Nanocor para una arcilla PGN son: un CEC de 120 meq/ 100 g  $\pm$ 10%, una relación de aspecto<sup>a</sup> de entre 300 a 500 micras, un peso específico de 2.6 N/m<sup>2</sup>, una humedad máxima del 12%, por una dispersión del 5% de arcilla se tiene un pH de entre 9 y 10, y un tamaño de partícula promedio de entre 16 y 22 micrones.

---

(a) La relación de aspecto, en este caso, está dada en función de la abertura de la criba, ya que, industrialmente el tamaño de partícula se mide cribando.

### 3.2.2. Preparación de las organo-arcillas

Para la preparación de las distintas organo-arcillas (O-MMT), se utilizaron 5 g de arcilla Nanocor PGN para lo cual se realizó el siguiente cálculo:

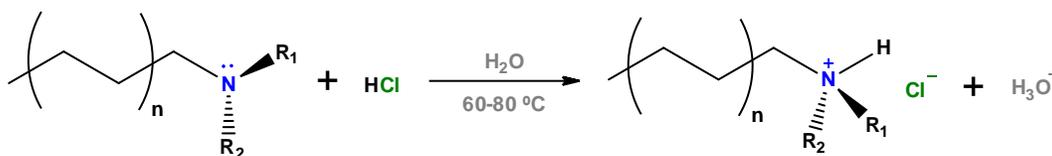
$$(3.1) \quad 5g [Na^+-MMT] \cdot \frac{120 \text{ meq}}{100g} [Na^+-MMT] = 6 \text{ meq} [Na^+-MMT]$$

una vez obtenido los miliequivalentes de la arcilla, en este caso 6 meq por cada 5g de arcilla a utilizar, se procede a realizar el segundo cálculo con ayuda de la siguiente fórmula:

$$(3.2) \quad 6 \text{ meq} [Na^+-MMT] \cdot x \frac{m \text{ (mg/mmol)}}{n \text{ (meq/mmol)}} [O] = 6(x) \text{ mg} [O-MMT]$$

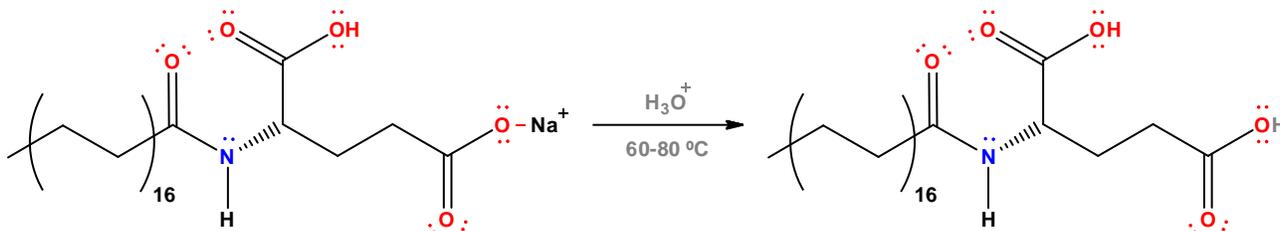
donde, m es la masa molecular del compuesto orgánico (O) a intercambiar en la arcilla, y n es el número de valencia del catión del compuesto orgánico.

Después de realizar los cálculos para determinar la cantidad de las distintas aminas (y del aminoácido) necesarias para la intercalación de la arcilla, se dispuso a su proceso de protonación. Los miligramos obtenidos de la formula 3.2, para mezclarlos con agitación constante en una disolución de ácido clorhídrico (se utilizó ácido concentrado al 36.5%, que se diluyó en 100 mL de agua destilada en agitación constante) dentro de un matraz Erlenmeyer de 250 mL.



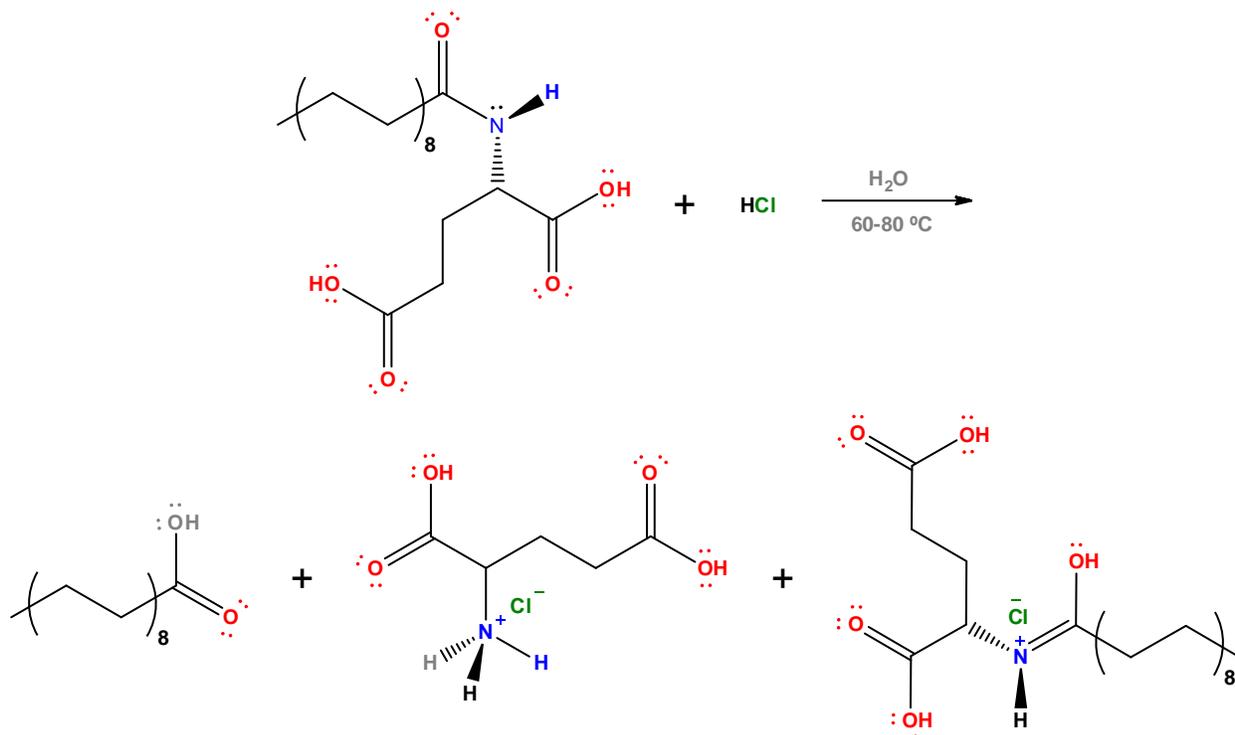
**Figura 3.1.** Reacción química de la síntesis de una sal de amina. La basicidad de las aminas permite su protonación o alquilación, lo que da lugar a las sales de amonio.

Antes de agregar la amina a la disolución, se calienta hasta obtener una temperatura de 60 °C; al llegar a esta temperatura, se adicionan lentamente la amina hasta disolución total, para así obtener el clorhidrato de la amina correspondiente (fig. 3.1).



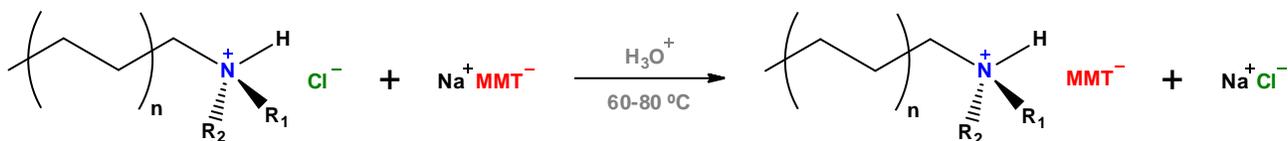
**Figura 3.2.** Reacción química de la protonación del carboxilato en la N-(1-oxooctadecil)-L-glutamato de sodio e hidrógeno a partir de su acidulación en medio ácido.

En el caso de la sal del aminoácido N-(1-oxooctadecil)-L-glutamato de sodio e hidrógeno al disolverse en un medio ácido, se observa la protonación del carboxilato en la etapa inicial de la acidulación (fig. 3.2), para posteriormente observarse la especie protonada del aminoácido y la hidrólisis ácida de la amida (obteniéndose el clorhidrato del ácido glutámico) en una disolución protonada (fig. 3.3), debido a que se tiene un exceso de ácido clorhídrico en el agua.



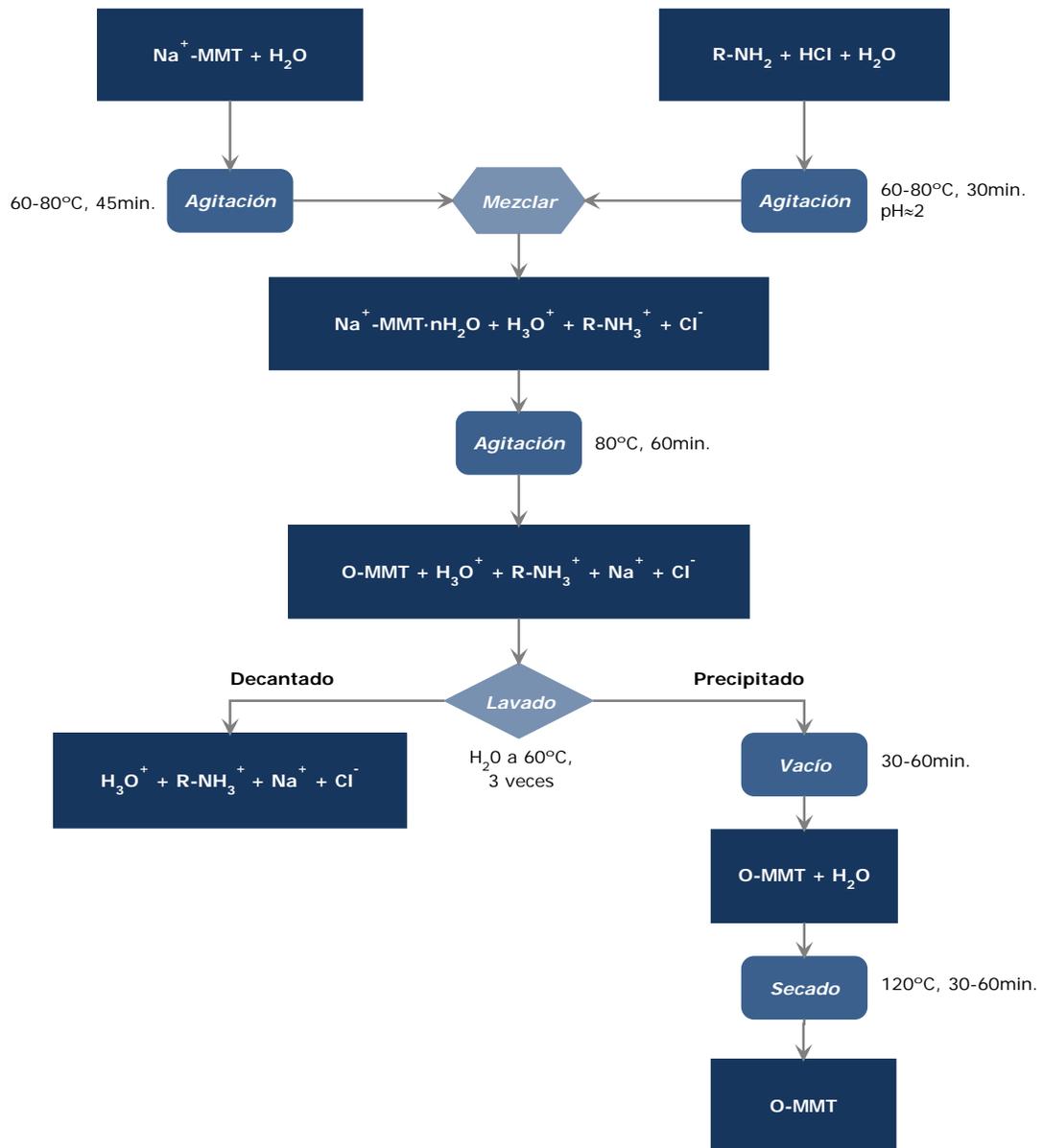
**Figura 3.3.** Reacción química del N-(1-oxooctadecil)-L-glutamato de dihidrógeno en medio ácido. Se observa la formación del ácido esteárico y de la sal del ácido glutámico como productos de reacción de la hidrólisis ácida en la amida, así como la formación de una especie protonada del aminoácido que se obtiene en menor proporción.

En un matraz Erlenmeyer de 1000 mL, se calientan 100 mL de agua con agitación constante hasta tener una temperatura entre 60-80 °C. Al obtenerse esta temperatura se agregan poco a poco los 5 g de la arcilla, hasta que se hinche completamente (esto se observa cuando se forma un co-loide de color marrón claro).



**Figura 3.4.** Reacción química de la síntesis de una organoarcilla. Durante la etapa inicial de la síntesis de la organoarcilla se da una reacción de formación, donde los iones sodio que estabilizan las capas internas de la arcilla montmorillonita reaccionan con el ácido clorhídrico, para formar la sal sódica; posteriormente la reacción de intercambio iónico se lleva a cabo entre los iones oxonio depositados en la superficie de la arcilla que son reemplazados por los cationes del clorhidrato de la amina (o del clorhidrato del aminoácido).

Al tenerse completamente hinchada la arcilla en el agua caliente, a esta mezcla se le añade la disolución con el clorhídrico de amina o del aminoácido (fig. 3.4), teniéndose mucho cuidado de tener la misma temperatura entre las dos disoluciones, de preferencia la disolución del clorhídrico debe de estar a 5 °C por encima de la temperatura de la disolución con la arcilla y con agitación vigorosa y constante. Al principio de la reacción, se forma una especie de espuma dentro del matraz por lo que se debe de tener en cuenta el volumen del matraz y de la agitación.



**Figura 3.5.** Diagrama esquemático de los distintos pasos involucrados en la formación de las organoarcillas preparadas con aminas alifáticas primarias ( $\text{R-NH}_2$ ).

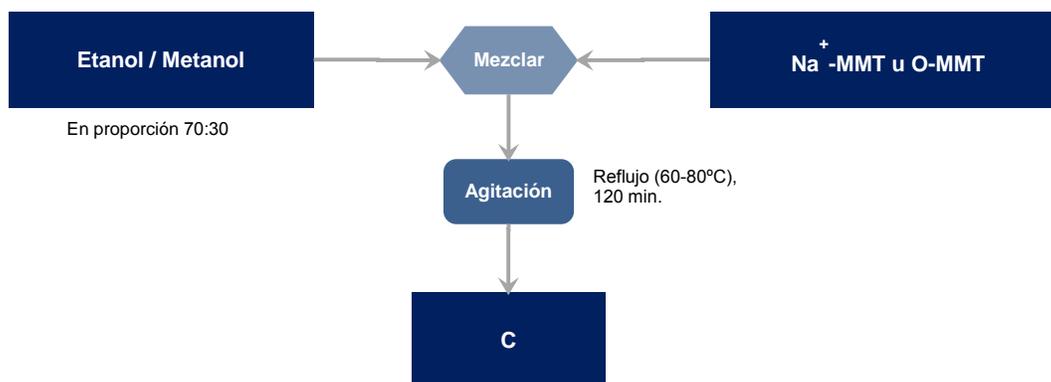
La reacción se debe de mantener en agitación constante, hasta que empiece a precipitar la arcilla, dándonos un precipitado claro, por lo general es de color blanco y sucede entre 5 y 10 minu-

tos de iniciada la reaccion. Después de esto se mantiene en agitacion constante por alrededor de 30 a 45 min, para asegurarnos de que se dé un intercambio iónico total en la arcilla.

Terminada la reacción, la mezcla de reacción se filtra al vacío y se lava de 3 a 5 veces con agua destilada caliente. La arcilla húmeda se vuelve a colocar en un recipiente con agua caliente y se filtra nuevamente con vacío. Posteriormente se lava de nuevo con agua destilada caliente, hasta obtenerse un valor de pH de entre 5 y 6. Después que la arcilla ya no contiene ácido clorhídrico ni cloruro de sodio, se procede a dejarla secar por alrededor de 2 a 4 horas al vacío. Al terminar de secarse por vacío, se saca toda la organo arcilla y se procede a su secado final en una estufa. La temperatura que se utilizó en la estufa para todas las organo arcillas fué de 120 °C por alrededor de 2 horas. Al finalizar, se muele en un mortero hasta pulverizar.

### 3.2.3. Preparación de las arcillas

Después de realizar el secado, que es necesario para su caracterización y para el procedimiento de pulverización, la organo arcilla se encuentra compactada (esto se observa en los difractogramas), razón por la cual se debe de volver a hinchar de alguna forma; para esto se lleva a cabo un proceso de hinchamiento con disolventes, los cuales deben de ser miscibles con el disolvente principal a utilizar (que en este caso se trata del tolueno).



**Figura 3.6.** Diagrama esquemático del procedimiento de hinchamiento de las arcillas en una mezcla de disolventes. C sólo hace referencia a la arcilla hinchada en el etanol/metanol.

La mezcla de disolventes que se utilizó en este caso fueron el etanol y el metanol en una proporción 70:30 en volumen. En un matraz de bola se ponen primeramente el polvo de cualquiera de las arcillas y se le añade la mezcla de disolventes. Después de esto, se pone el matraz bola en un sistema a reflujo a una temperatura de entre 60-80°C con agitación constante por alrededor de 45 minutos. En teoría, la cantidad de arcilla contenida en 1 mL de esta mezcla de disoluciones es de 0.1 g., pero esto sólo se cumple en agitación constante, ya que la arcilla precipita al no agitarse.

### 3.3. Propiedades del hule natural y del hule nitrilo

#### a. Especificación del hule natural

El hule natural técnicamente especificado SGR-5L de Plantaciones Campollo® tiene las siguientes especificaciones: un contenido en impurezas máximo del 0.05%, un máximo en cenizas del 0.6%, un máximo del 65% en nitrógeno, un máximo de 1.00% en materias volátiles de ácidos grasos, con una plasticidad de Wallace<sup>b</sup> de 30 mín. En la prueba de solubilidad en disolventes, en especial la sometida en tolueno, sólo se hincha hasta formar un gel.

#### b. Especificación del hule nitrilo

El hule nitrilo Nipol® 35-5 es un hule multipropósitos de viscosidad intermedia, que tiene una pérdida máxima por calor del 0.5% (según el procedimiento de prueba DCI T-4420), contiene un máximo de 0.75% en ceniza (según el procedimiento de prueba DCI T-4210), la viscosidad Mooney<sup>c</sup> [ML<sub>1+4</sub>] a 100°C (sin moler), tiene un índice de valor mínimo de 43 y un máximo de 53 (según el procedimiento de prueba DCI T-4500.2), y el límite de acrilonitrilo observado es de un mínimo de 34% a un máximo de 36% (según el procedimiento de prueba DCI T-3130).

En las pruebas realizadas al hule nitrilo demostró ser soluble en tolueno, mientras que con el cloroformo demostró tener una mayor solubilidad con respecto al tolueno.

### 3.4. Preparación de las películas

Los materiales fueron recibidos en forma de balas y de éstas se prepararon una serie de películas de espesores comprendidos entre  $0.297 \pm 0.065$  mm y  $0.496 \pm 0.108$  mm, empleando el método de disolventes. A continuación se detallan las condiciones particulares en cada proceso.

#### 3.4.1. Preparación del copolímero

Al tenerse 1 kg por cada uno de los dos hules a utilizar, se cortaron pequeñas porciones. Una vez cortadas las porciones se pesaron aproximadamente  $110 \pm 10$  g en total siempre teniendo una relación 25:75 de hule natural/hule nitrilo por cada muestra<sup>d</sup>.

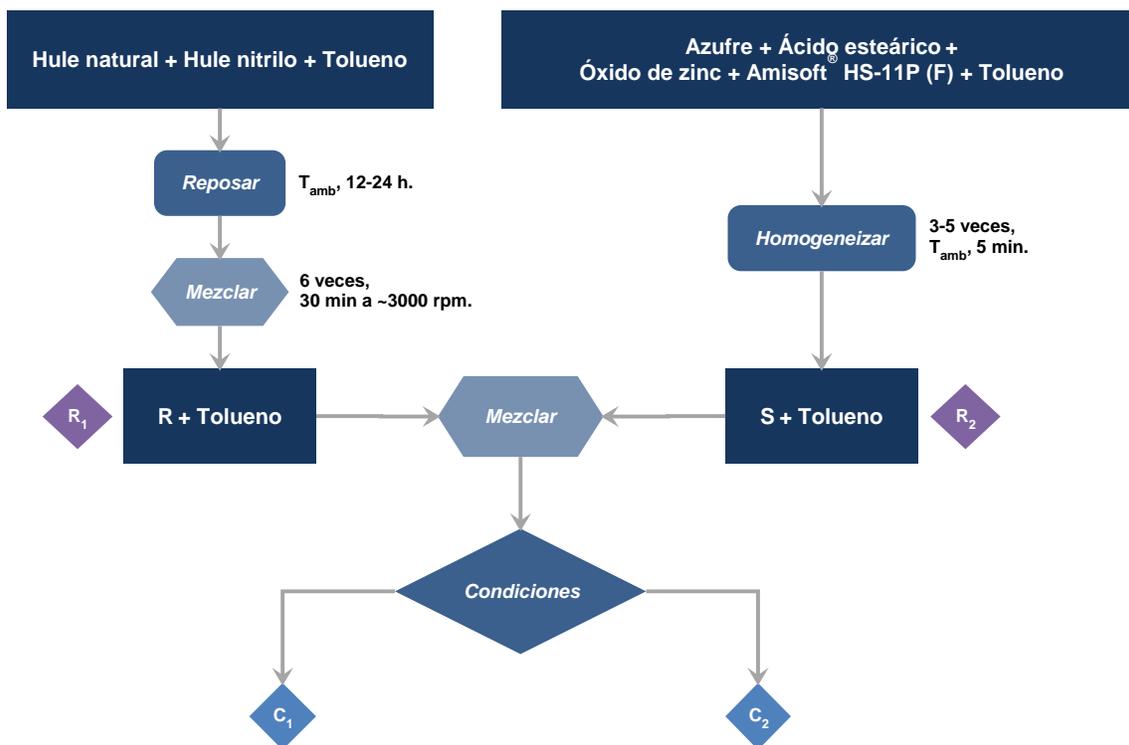
(b) Hace referencia a la consistencia del caucho y su aptitud para la elaboración.

(c) El resultado obtenido en la viscosidad Mooney [ML<sub>1+4</sub>] es indicado como un índice y usado como referencia en un índice de 100. Cuanto menor es el valor, tanto mejor es la trabajabilidad.

(d) En realidad, debía de ser 75 g de hule nitrilo y 25 g de hule natural, pero después de algunas pruebas hechas anteriormente se prefiere tener excesos por pérdidas en los distintos procesos; por lo que se prefiere de 15 a 20 g de más por cada 100 g usados. Además, en la práctica, la proporción cambió a ser de 27:73 y de 28:72 en los lotes usados siendo las propiedades muy parecidas a las que se encontrarían en una proporción 25:75.

Se hinchó inicialmente al hule natural por un espacio de 6 horas en 100 mL de tolueno (el tiempo óptimo recomendable es de 12 horas). Después se procede a añadir el hule nitrilo, además de añadir 50 mL más de tolueno, el cual se dejó en reposo por otras 6 horas (o hasta 12 horas), para que se hinchen los hules en el tolueno. (Se observa una mezcla de dos fases amarillas semitraslúcidas de distintas intensidades.)

Después se coloca el recipiente de la mezcla debajo de la mezcladora, que contiene acoplada una aspa circular multidentada de acero. Este procedimiento es donde se lleva a cabo la masticación del hule. La viscosidad de los hules imposibilita el trabajo de forma continua.



**Figura 3.7.** Diagrama esquemático de la primera fase de preparación de los nanocompuestos.  $R_1$  corresponde a la preparación de la mezcla de los polímeros hule natural/hule nitrilo (R) en tolueno, mientras que,  $R_2$  corresponde a la formulación por separado del curado por azufre (S) en tolueno.  $C_1$  y  $C_2$  corresponden a las condiciones que se deben de tomar en cuenta para realizar la apropiada formulación de los nanocompuestos.

En la figura 3.7, se explica que debe hacerse el mezclado hasta 6 veces por lapsos de 30 mín. c/u. Las fases como son inmiscibles tenderán a un equilibrio y se separan de nuevo en un lapso de 24 h., por lo que, previo a utilizar una porción, se vuelve a mezclar para asegurar una buena homogeneización.

### 3.4.2. Preparación de los agentes de la curación del hule

#### a. Preparación del curado por azufre

Usando como referencia la forma típica de formular al hule natural y del hule nitrilo (ver tabla 3.1); lo que se realizó en el presente trabajo fué el usar las cantidades de 2.00 phr (del inglés “per hundred rubber”) de azufre, 5.00 phr del óxido metálico, 1.50 phr del ácido graso, y 0.70 phr de acelerante para cada muestra; añadiéndose además, 1.00 phr de surfactante para una mayor dispersión del azufre.

**Tabla 3.1.** Formulación típica de un sistema de vulcanización.

Componentes	phr [%]
Hule	100.00
Azufre	0.50 a 4.00
Óxido de zinc	2.00 a 10.00
Ácido graso	1.00 a 4.00
Acelerador	0.50 a 2.00

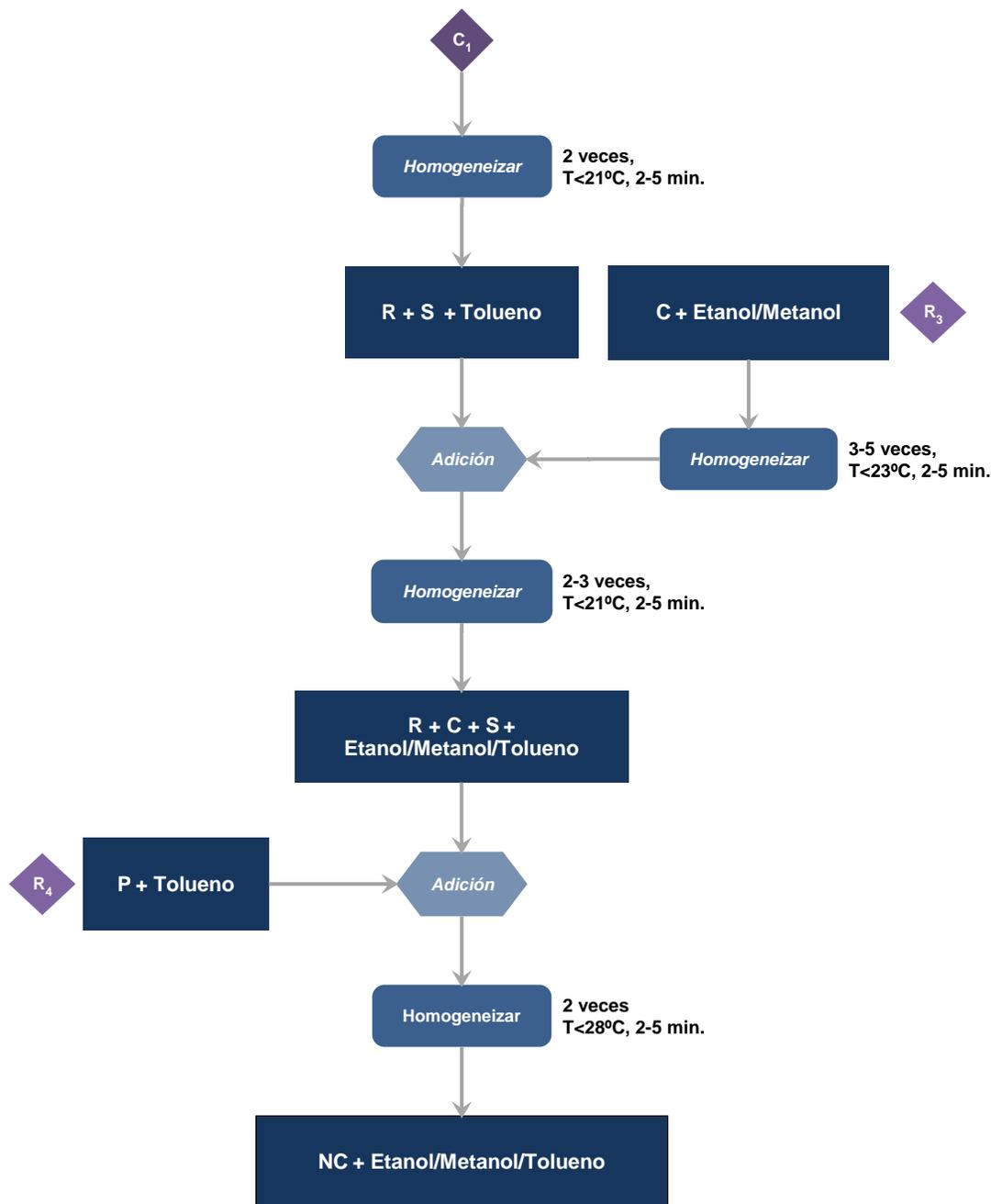
#### b. Preparación del curado por peróxido

Aunque existe una forma típica para formular al hule natural y al hule nitrilo (ver tabla 3.2); lo que se llevó a cabo fué el sólo pesar el doble (2.00 phr) del peróxido escogido, y disolverse en tolueno. La disolución en tolueno se lleva con facilidad y sin necesidad de una agitación constante.

**Tabla 3.2.** Formulación de un sistema de vulcanización por peróxido.

Componentes	phr [%]
Hule	100.00
Peróxido	1.00

### 3.4.3. Procedimiento para una temperatura ambiente mayor a 25 °C (C<sub>1</sub>)

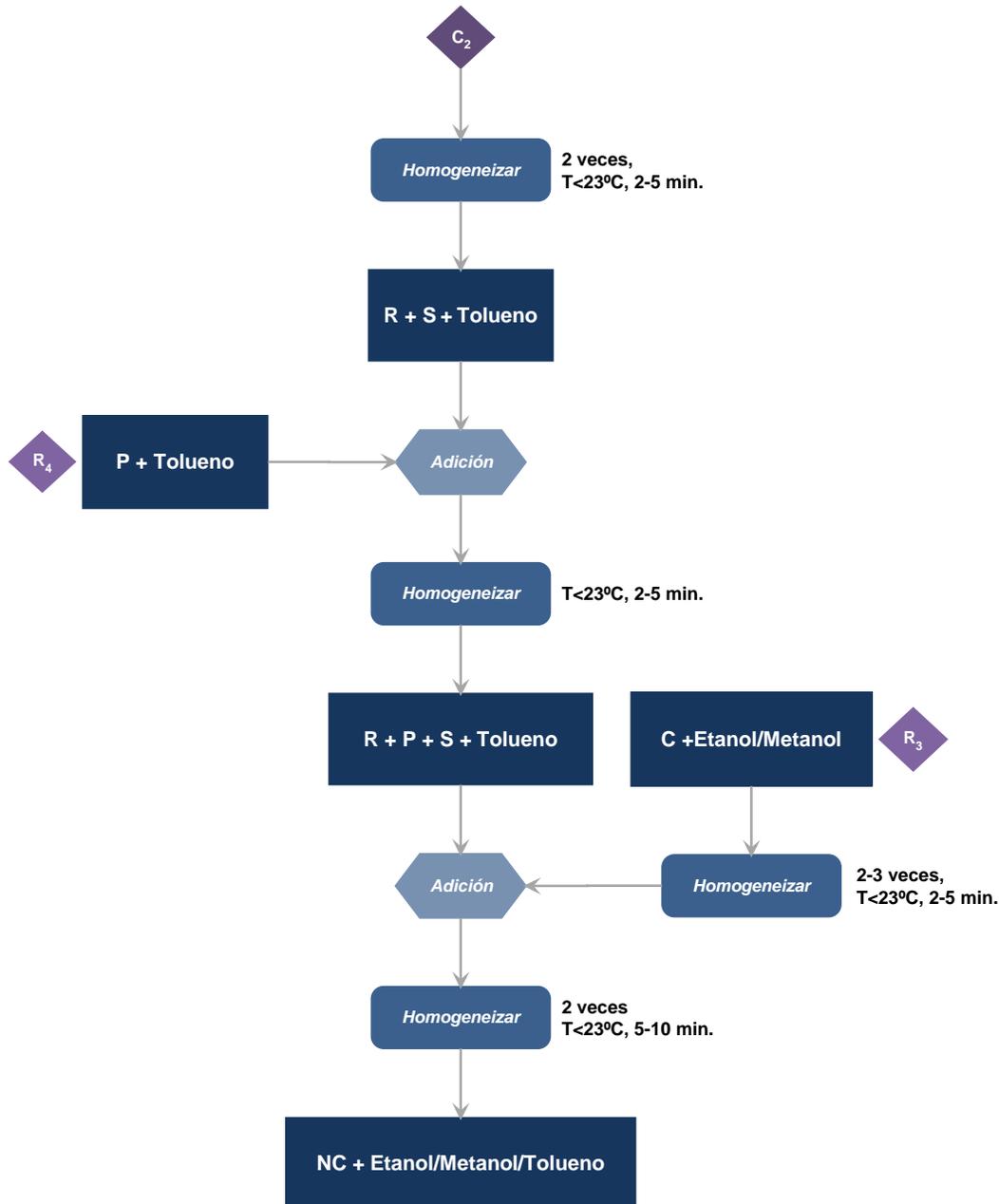


**Figura 3.8.** Diagrama esquemático de la formulación de los nanocompuestos. R<sub>3</sub> hace referencia a la mezcla entre la arcilla (C) hinchada en etanol/metanol y R<sub>4</sub> hace referencia al sistema de curado con peróxido (P) en tolueno. Se observa en este procedimiento a la mezcla de los polímeros hule natural/hule nitrilo (R) y la formulación del curado con azufre (S) en tolueno, que posteriormente se le adicionan los pasos R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>. Al final se tiene a nuestro NC formulado en una mezcla de disolventes.

Este procedimiento se lleva a cabo cuando la temperatura ambiente está arriba de 25 °C. Se realiza la homogeneización entre la mezcla del hule natural/hule nitrilo con los agentes de curación con azufre (ver R<sub>2</sub> de la fig. 3.7). Después se añade la cantidad de mililitros correspondientes a los gramos que se deben de agregar de la arcilla (ver paso R<sub>3</sub>) y se vuelve a homogeneizar.

Al finalizar la homogeneización, se le añade el peróxido (ver paso R<sub>4</sub>), volviéndose después a homogeneizar, teniendo mucho cuidado con la temperatura, ya que la homogeneización produce calor y ésta se debe de controlar con un baño de hielo. Al final se tiene al nanocompuesto en una disolución de etanol/metanol/tolueno.

### 3.4.4. Procedimiento para una temperatura ambiente menor a 25 °C (C<sub>2</sub>)



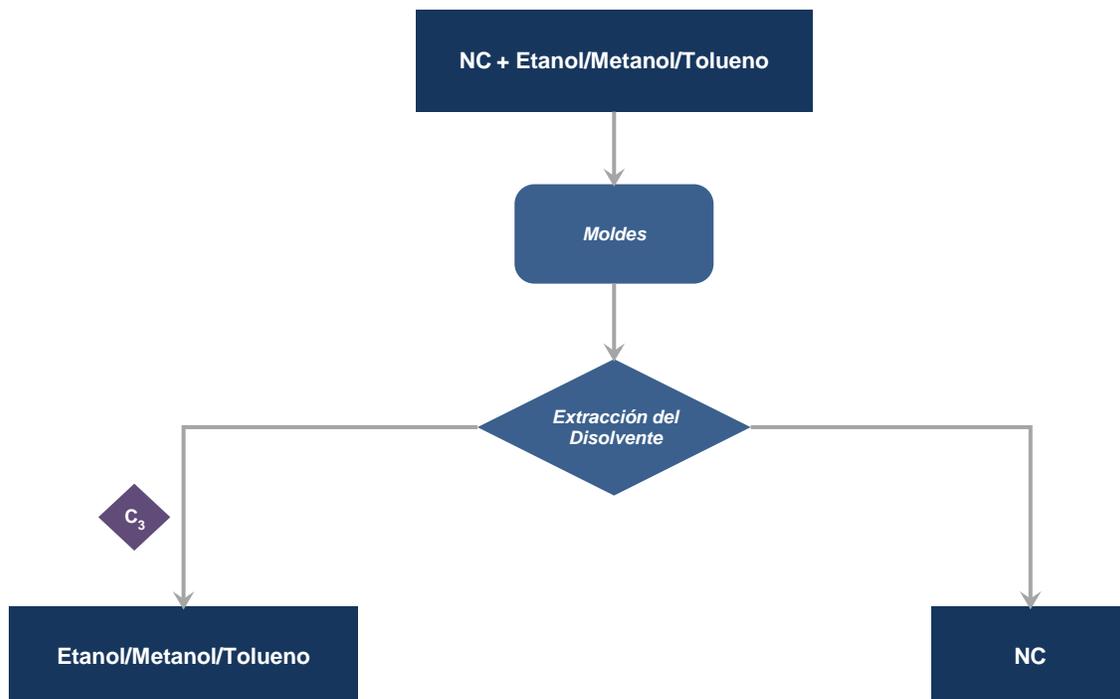
**Figura 3.9.** Diagrama esquemático de la formulación de los nanocompuestos. R<sub>4</sub> hace referencia a la mezcla entre el peróxido (P) en tolueno y R<sub>3</sub> hace referencia a la mezcla entre la arcilla (C) hinchada en etanol/metanol. Se observa en este procedimiento a la mezcla del copolímero entre el hule natural/hule nitrilo (R) y la formulación del curado por azufre (S) en tolueno, que posteriormente se le adicionan los pasos R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>. Al final se tiene el nanocompuesto (NC) formulado en una mezcla de disolventes.

Este procedimiento se realiza cuando la temperatura del laboratorio es menor a 25 °C, y donde se observe una afinidad por parte de la arcilla con la matriz polimerica en la mezcla ( $C_2$ ). En este caso, lo único que cambia es el orden de adición de los componentes de la formula entre cada paso de homegeneización. El primer paso vuelve a ser la curación con azufre ( $R_2$ ), a la cual le seguirá el curado con peróxido ( $R_4$ ), para finalizar, con la adición de la arcilla en la disolución etanol/metanol ( $R_3$ ). (El procedimiento en general se puede observar en la figura 3.9)

Estos procedimientos no son absolutos, pero se recomienda que nunca se mezclen desde un inicio a la arcilla con el peróxido, ya que existe una reacción de catálisis entre éstas y el hule, aún a bajas temperaturas ambientales, y pueden arruinar la homegeneización en la mezcla final formándose así dominios visibles en las fases de la matriz polimérica.

### 3.4.5. Formación de las películas

Lo único que se hace es tomar una pequeña porción de los 100 mL de la mezcla y se vierten en cajas petri, y se dejan secar por aproximadamente 12 horas.



**Figura 3.10.** Diagrama esquemático de la formación de películas de los nanocompuestos (NC).  $C_3$  hace referencia a los procesos de secado, que varían dependiendo de que tan compatible sea la mezcla. Para mezclas incompatibles se recomienda un secado por extracción rápida o directa, mientras que en mezcla compatibles se recomienda un secado por extracción lenta o indirecta de los disolventes.

### 3.5. Formulación de los distintos nanocompuestos

#### a. Formulación de la muestra NR/NBR ( $C_R$ )

**Tabla 3.3.** Formulación del copolímero hule natural/hule nitrilo, sin contenido de arcilla.

Componentes	phr [%]	$C_R$ [g]
R <sup>a</sup>	100.00	10.00
Azufre	2.00	0.2058
Óxido de zinc	5.00	0.5005
Ácido esteárico	1.50	0.1538
Surfactante <sup>b</sup>	1.00	0.1002
MBTS <sup>c</sup>	0.70	0.0720
DCP <sup>d</sup>	2.00	0.2083

<sup>a</sup> 114.46 g de hule natural/hule nitrilo (28:72) en 1 L de tolueno, <sup>b</sup> Sal monosódica del ácido N-(1-oxo-octadecil)-L-glutámico o Amisoft® HS-11P(F), <sup>c</sup> 2,2'-ditiobis(benzotiazol), <sup>d</sup> Peróxido de bis(1-fenil-1-metiletilo).

#### b. Formulación de las muestras NR/NBR/Na<sup>+</sup>-MMT ( $NC_{MMT}$ )

**Tabla 3.4.** Formulación del copolímero hule natural/hule nitrilo con la arcilla natural Na<sup>+</sup>-MMT.

Componentes	phr [%]	$NC_{MMT-3}$ [g]	$NC_{MMT-5}$ [g]	$NC_{MMT-7}$ [g]
R <sup>a</sup>	100.00	10.00	10.00	10.00
Na <sup>+</sup> -MMT <sup>b</sup>	3.00	0.3000	-	-
	5.00	-	0.5000	-
	7.00	-	-	0.7000
Azufre	2.00	0.2050	0.2086	0.2083
Óxido de zinc	5.00	0.5080	0.5071	0.5039
Ácido esteárico	1.50	0.1543	0.1569	0.1541
Surfactante <sup>c</sup>	1.00	0.1021	0.1047	0.1037
MBTS <sup>d</sup>	0.70	0.0780	0.0770	0.0713
DCP <sup>e</sup>	2.00	0.2022	0.2054	0.2076

<sup>a</sup> 114.46 g de hule natural/hule nitrilo (28:72) en 1 L de tolueno, <sup>b</sup> 5.0501 g de arcilla montmorillonita sódica en 50 mL de metanol/etanol (30:70), <sup>c</sup> Amisoft® HS-11P(F), <sup>d</sup> 2,2'-ditiobis(benzotiazol), <sup>e</sup> Peróxido de bis(1-fenil-1-metiletilo).

**c. Formulación de las muestras NR/NBR/UDA<sup>+</sup>-MMT (NC<sub>UDA</sub>)**

**Tabla 3.5.** Formulación del copolímero hule natural/hule nitrilo con la arcilla modificada UDA<sup>+</sup>-MMT.

Componentes	phr [%]	NC <sub>UDA-3</sub> [g]	NC <sub>UDA-5</sub> [g]	NC <sub>UDA-7</sub> [g]
R <sup>a</sup>	100.00	10.00	10.00	10.00
UDA <sup>+</sup> -MMT <sup>b</sup>	3.00	0.3000	-	-
	5.00	-	0.5000	-
	7.00	-	-	0.7000
Azufre	2.00	0.2088	0.2058	0.2044
Óxido de zinc	5.00	0.5098	0.5045	0.5070
Ácido esteárico	1.50	0.1501	0.1594	0.1507
Surfactante <sup>c</sup>	1.00	0.1058	0.1034	0.1150
MBTS <sup>d</sup>	0.70	0.0707	0.0733	0.0745
DCP <sup>e</sup>	2.00	0.2106	0.2064	0.2146

<sup>a</sup> 107.66 g de hule natural/hule nitrilo (27:73) en 1 L de tolueno, <sup>b</sup> 5.0493 g de arcilla montmorillonita modificada con la amina 1-amino-undecano en 50 mL de metanol/etanol (30:70), <sup>c</sup> Amisoft® HS-11P(F), <sup>d</sup> 2,2'-ditiobis(benzotiazol), <sup>e</sup> Peróxido de bis(1-fenil-1-metiletilo).

**d. Formulación de las muestras NR/NBR/DDA<sup>+</sup>-MMT (NC<sub>DDA</sub>)**

**Tabla 3.6.** Formulación del copolímero hule natural/hule nitrilo con la arcilla modificada DDA<sup>+</sup>-MMT.

Componentes	phr [%]	NC <sub>DDA-3</sub> [g]	NC <sub>DDA-5</sub> [g]	NC <sub>DDA-7</sub> [g]
R <sup>a</sup>	100.00	10.00	10.00	10.00
DDA <sup>+</sup> -MMT <sup>b</sup>	3.00	0.3000	-	-
	5.00	-	0.5000	-
	7.00	-	-	0.7000
Azufre	2.00	0.2042	0.2056	0.2048
Óxido de zinc	5.00	0.5071	0.5083	0.5038
Ácido esteárico	1.50	0.1540	0.1581	0.1539
Surfactante <sup>c</sup>	1.00	0.1042	0.1012	0.1081
MBTS <sup>d</sup>	0.70	0.0756	0.0756	0.0712
DCP <sup>e</sup>	2.00	0.2043	0.2017	0.2052

<sup>a</sup> 114.46 g de hule natural/hule nitrilo (28:72) en 1 L de tolueno, <sup>b</sup> 5.0279 g de arcilla montmorillonita modificada con la amina 1-amino-dodecano en 50 mL de metanol/etanol (30:70), <sup>c</sup> Amisoft® HS-11P(F), <sup>d</sup> 2,2'-ditiobis(benzotiazol), <sup>e</sup> Peróxido de bis(1-fenil-1-metiletilo).

**e. Formulación de las muestras NR/NBR/TDA<sup>+</sup>-MMT (NC<sub>TDA</sub>)**

**Tabla 3.7.** Formulación del copolímero hule natural/hule nitrilo con la arcilla modificada TDA<sup>+</sup>-MMT.

Componentes	phr [%]	NC <sub>TDA-3</sub> [g]	NC <sub>TDA-5</sub> [g]	NC <sub>TDA-7</sub> [g]
R <sup>a</sup>	100.00	10.00	10.00	10.00
TDA <sup>+</sup> -MMT <sup>b</sup>	3.00	0.3000	-	-
	5.00	-	0.5000	-
	7.00	-	-	0.7000
Azufre	2.00	0.2074	0.2011	0.2106
Óxido de zinc	5.00	0.5046	0.5111	0.5108
Ácido esteárico	1.50	0.1551	0.1571	0.1547
Surfactante <sup>c</sup>	1.00	0.1033	0.1066	0.1048
MBTS <sup>d</sup>	0.70	0.0735	0.0722	0.0717
DCP <sup>e</sup>	2.00	0.2032	0.2026	0.2026

<sup>a</sup> 107.66 g de hule natural/hule nitrilo (27:73) en 1 L de tolueno, <sup>b</sup> 5.0685 g de arcilla montmorillonita modificada con la amina 1-amino-tetradecano en 50 mL de metanol/etanol (30:70), <sup>c</sup> Amisoft® HS-11P(F), <sup>d</sup> 2,2'-ditiobis(benzotiazol), <sup>e</sup> Peróxido de bis(1-fenil-1-metiletilo)..

**f. Formulación de las muestras NR/NBR/ODA<sup>+</sup>-MMT (NC<sub>ODA</sub>)**

**Tabla 3.8.** Formulación del copolímero hule natural/hule nitrilo con la arcilla modificada ODA<sup>+</sup>-MMT.

Componentes	phr [%]	NC <sub>ODA-3</sub> [g]	NC <sub>ODA-5</sub> [g]	NC <sub>ODA-7</sub> [g]
R <sup>a</sup>	100.00	10.00	10.00	10.00
ODA <sup>+</sup> -MMT <sup>b</sup>	3.00	0.3000	-	-
	5.00	-	0.5000	-
	7.00	-	-	0.7000
Azufre	2.00	0.2047	0.2014	0.2015
Óxido de zinc	5.00	0.5037	0.5003	0.5059
Ácido esteárico	1.50	0.1528	0.1580	0.1548
Surfactante <sup>c</sup>	1.00	0.1018	0.1099	0.1025
MBTS <sup>d</sup>	0.70	0.0723	0.0762	0.0744
DCP <sup>e</sup>	2.00	0.2013	0.2063	0.2057

<sup>a</sup> 113.07 g de hule natural/hule nitrilo (28:72) en 1 L de tolueno, <sup>b</sup> 5.0193 g de arcilla montmorillonita modificada con la amina 1-amino-octadecano en 50 mL de metanol/etanol (30:70), <sup>c</sup> Amisoft® HS-11P(F), <sup>d</sup> 2,2'-ditiobis(benzotiazol), <sup>e</sup> Peróxido de bis(1-fenil-1-metiletilo).

**g. Formulación de las muestras NR/NBR/AHS<sup>+</sup>-MMT (NC<sub>AHS</sub>)**

**Tabla 3.9.** Formulación del copolímero hule natural/hule nitrilo con la arcilla modificada AHS<sup>+</sup>-MMT.

Componentes	phr [%]	NC <sub>AHS-3</sub> [g]	NC <sub>AHS-5</sub> [g]	NC <sub>AHS-7</sub> [g]
R <sup>a</sup>	100.00	10.00	10.00	10.00
AHS <sup>+</sup> -MMT <sup>b</sup>	3.00	0.3000	-	-
	5.00	-	0.5000	-
	7.00	-	-	0.7000
Azufre	2.00	0.2031	0.2054	0.2058
Óxido de zinc	5.00	0.5014	0.5081	0.5098
Ácido esteárico	1.50	0.1528	0.1531	0.1612
Surfactante <sup>c</sup>	1.00	0.1075	0.1066	0.1012
MBTS <sup>d</sup>	0.70	0.0717	0.0753	0.0735
DCP <sup>e</sup>	2.00	0.2086	0.2121	0.2043

<sup>a</sup> 107.66 g de hule natural/hule nitrilo (27:73) en 1 L de tolueno, <sup>b</sup> 5.0935 g de arcilla montmorillonita modificada con el clorhidrato del ácido glutámico en 50 mL de metanol/etanol (30:70), <sup>c</sup> Amisoft® HS-11P(F), <sup>d</sup> 2,2'-ditiobis(benzotiazol), <sup>e</sup> Peróxido de bis(1-fenil-1-metiletilo).

**h. Formulación de las muestras NR/NBR/DAD<sup>2+</sup>-MMT (NC<sub>DAD</sub>)**

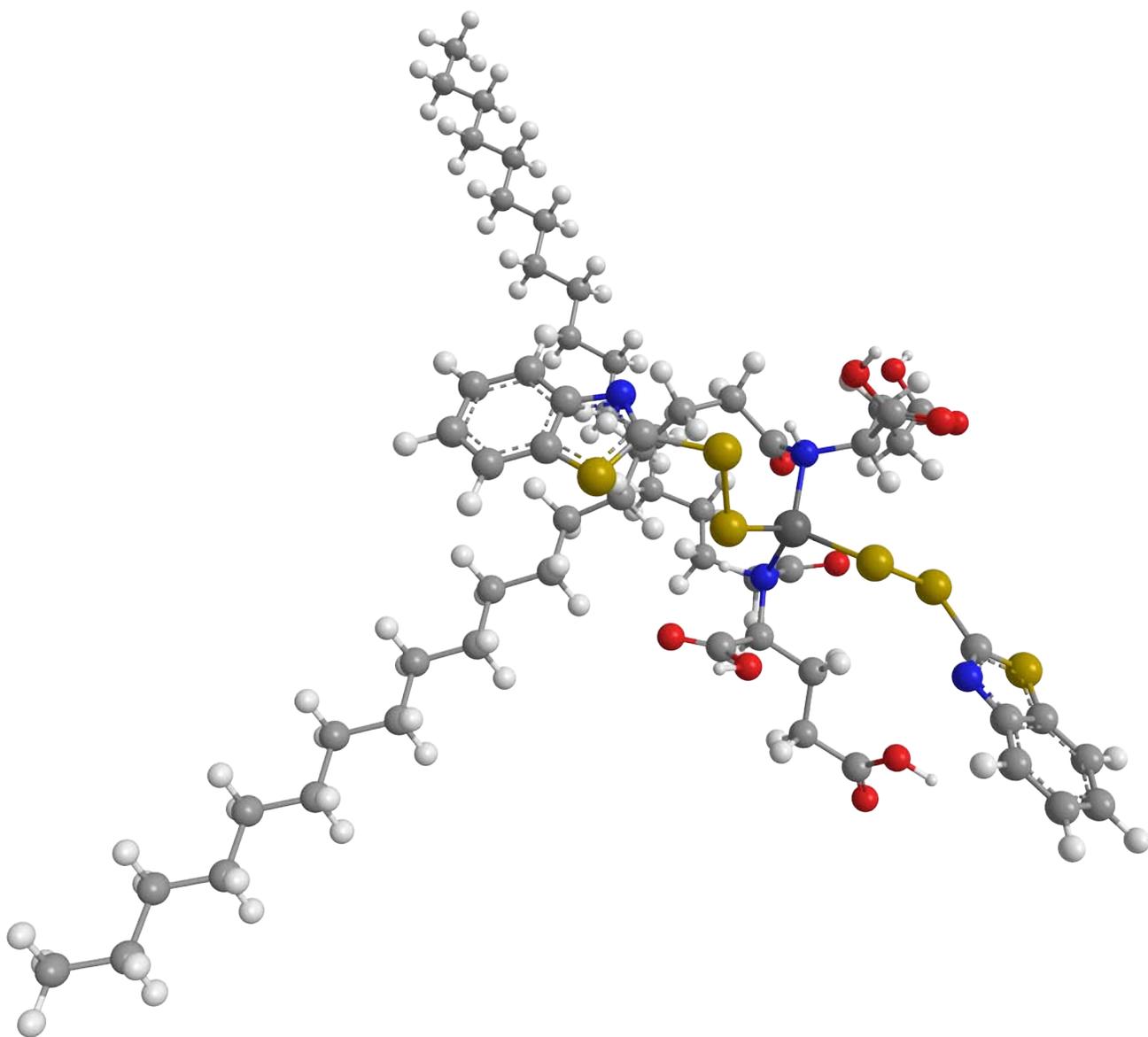
**Tabla 3.10.** Formulación del copolímero hule natural/hule nitrilo con la arcilla modificada DAD<sup>2+</sup>-MMT.

Componentes	phr [%]	NC <sub>DAD-3</sub> [g]	NC <sub>DAD-5</sub> [g]	NC <sub>DAD-7</sub> [g]
R <sup>a</sup>	100.00	10.00	10.00	10.00
DAD <sup>2+</sup> -MMT <sup>b</sup>	3.00	0.3000	-	-
	5.00	-	0.5000	-
	7.00	-	-	0.7000
Azufre	2.00	0.2077	0.2047	0.2017
Óxido de zinc	5.00	0.5045	0.5021	0.5048
Ácido esteárico	1.50	0.1503	0.1507	0.1518
Surfactante <sup>c</sup>	1.00	0.1045	0.1018	0.1059
MBTS <sup>d</sup>	0.70	0.0767	0.0722	0.0763
DCP <sup>e</sup>	2.00	0.2162	0.2010	0.2053

<sup>a</sup> 115.40 g de hule natural/hule nitrilo (28:72) en 1 L de tolueno, <sup>b</sup> 5.1214 g de arcilla montmorillonita modificada con la amina 1,10-diamino-decano en 50 mL de metanol/etanol (30:70), <sup>c</sup> Amisoft® HS-11P(F), <sup>d</sup> 2,2'-ditiobis(benzotiazol), <sup>e</sup> Peróxido de bis(1-fenil-1-metiletilo).

### **3.6. Proceso de vulcanizado**

El paso final es la vulcanización y esto se logra al introducirse las muestras en la estufa, a una temperatura de 160 °C por alrededor de 45 minutos. Al finalizarse este paso, contamos con los distintos nanocompuestos.



## 4. Análisis de resultados

---

*"Lo que llamamos vida intensiva está condicionada por la extensiva, no es más que un reflejo de ésta, en el que las imágenes y figuras, como atrapadas en un espejo cóncavo, se muestran a menudo en distintas relaciones y resultan por tanto fantásticas y extrañas, sin perjuicio de que estas caricaturas tengan a su vez sus originales en la vida misma"*

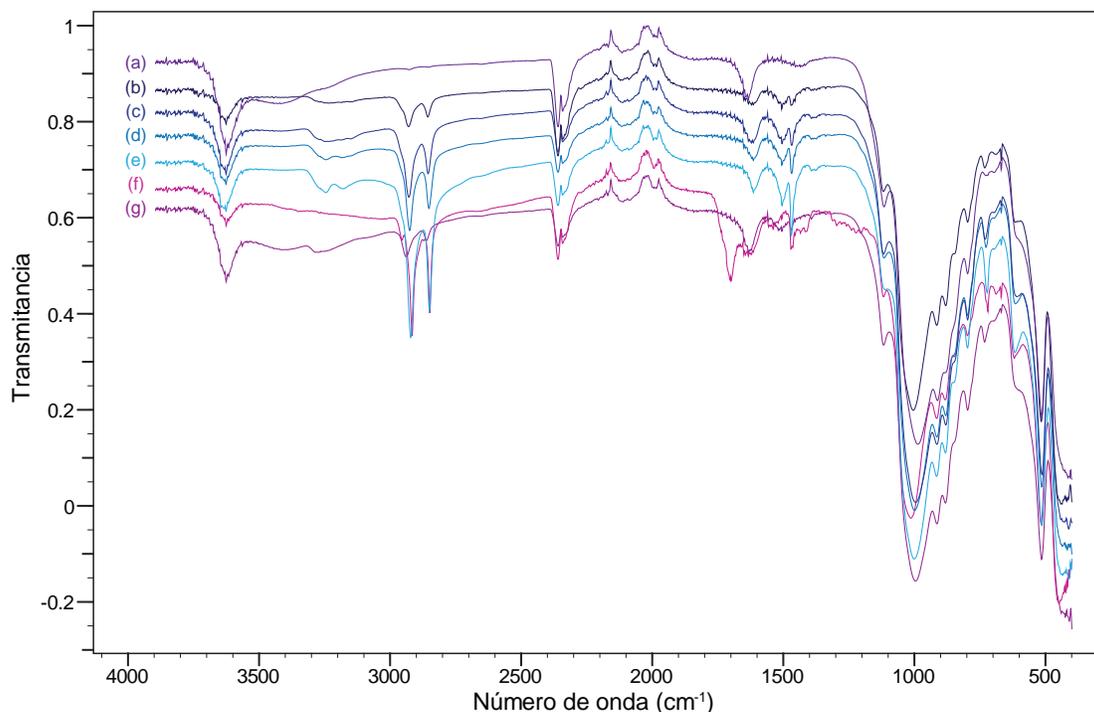
*El magnetizador, E. T. A. Hoffmann*

---

## 4.1. Análisis de la espectroscopia de infrarrojo

### a. Caracterización de las arcillas

En el espectro infrarrojo de la arcilla Na<sup>+</sup>-MMT<sup>a</sup> se puede observar una señal en 3,626 cm<sup>-1</sup> que es debida a la vibración de tensión del enlace Al<sub>2</sub><sup>3+</sup>-OH en la intercapa. La señal amplia en 3,417 cm<sup>-1</sup> se debe a la vibración de tensión del enlace H-O-H del agua coordinada en la intercapa. La señal doble en 2,359 cm<sup>-1</sup> se debe a la vibración de tensión asimétrica del enlace C=O del bióxido de carbono, así como las señales entre 2,200 cm<sup>-1</sup> y 1,900 cm<sup>-1</sup> corresponden a vibraciones de tensión del CO para carbonilos terminales absorbidos en la intercapa y en la superficie de la arcilla. La señal en 1,635 cm<sup>-1</sup> se debe a la vibración de deformación del enlace H-O-H del agua coordinada en la intercapa. La señal en 1,117 cm<sup>-1</sup> corresponde a la vibración de tensión normal al plano del enlace Si<sup>4+</sup>-OH, mientras que la señal amplia en 985.5 cm<sup>-1</sup> se asocia a la vibración de tensión planar en el enlace Si<sup>4+</sup>-O. La señal en 912.2 cm<sup>-1</sup> se debe a la vibración de deformación del enlace Al<sub>2</sub><sup>3+</sup>-OH en la intercapa.



**Figura 4.1.** Espectros FTIR-ATR de las arcillas: (a) Na<sup>+</sup>-MMT, (b) UDA<sup>+</sup>-MMT, (c) DDA<sup>+</sup>-MMT, (d) TDA<sup>+</sup>-MMT, (e) ODA<sup>+</sup>-MMT, (f) AHS<sup>+</sup>-MMT, y (g) DAD<sup>2+</sup>-MMT.

La señal imperceptible en 869.1 cm<sup>-1</sup> se asigna a la vibración de deformaciones debidas a Al<sup>3+</sup>-Mg<sup>2+</sup>-OH de la intercapa. La señal en 796.5 cm<sup>-1</sup> corresponde a la vibración de tensión del enlace Si<sup>4+</sup>-O característica del sílice en cualquier forma alotrópica, que también indica que contiene un

(a) Ver el espectro de la figura A.1.1 del anexo.

valor de  $<1.0 \text{ Fe}^{3+}$  por celda. La señal en  $513 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de deformación de los enlaces  $\text{O-Si}^{4+}\text{-O}$  y  $\text{Si}^{4+}\text{-O-Al}^{3+}$ . La señal en  $422.3 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de deformación del enlace  $\text{Si}^{4+}\text{-O-Mg}^{2+}$  en la coordinación octaédrica. Por último, las señales en  $406.6 \text{ cm}^{-1}$  y  $401.1 \text{ cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones de deformación de los enlaces de coordinación entre  $\text{Si}^{4+}\text{-O-Mg}^{2+}$  en la coordinación octaédrica. [1-10]

En las arcillas modificadas (ver anexo A.1) se puede observar la desaparición de la señal correspondiente a la vibración de tensión en  $3,417 \text{ cm}^{-1}$ , debidas a la coordinación de los grupos O-H del agua con la arcilla. Las señales débiles múltiples que aparecen entre  $3,550\text{-}3,150 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a vibraciones de tensión debidas a enlaces  $\text{R}_3\text{N}^+\text{-H}$  generadas por las sales de amina. En la arcilla  $\text{AHS}^+\text{-MMT}$  la señal amplia e imperceptible entre  $3,100\text{-}2,900 \text{ cm}^{-1}$  se debe a la vibración de tensión del enlace O-H en  $\text{R-COOH}$ . Las señales que aparecen entre  $2,936\text{-}2,916 \text{ cm}^{-1}$  y entre  $2,863\text{-}2,843 \text{ cm}^{-1}$  se deben a vibraciones de tensión asimétrica y de tensión simétrica correspondientemente a enlaces  $(\text{CH}_2)_4\text{-C}$  de las cadenas alifáticas, observándose en las sales de amina un incremento en intensidad de las bandas en metilenos ( $-\text{CH}_2-$ ) a medida que se incrementa el número de metilenos de la cadena alifática.

La señal entre  $1,715\text{-}1,690 \text{ cm}^{-1}$  en la arcilla modificada  $\text{AHS}^+\text{-MMT}$  se debe a la vibración de tensión del enlace  $\text{C=O}$  en  $\text{R-COOH}$ . La señal entre  $1,640\text{-}1,580 \text{ cm}^{-1}$  se debe a la vibración de tensión asimétrica del enlace N-H en  $\text{R-NH}_3^+$  de las sales de amina, mientras que en la arcilla  $\text{AHS}^+\text{-MMT}$  corresponde a las vibraciones de tensión del enlace N-H en  $\text{R}_2\text{-CH-(N-H)-CR}_3$  y de  $\text{R-NH}^{3+}$ . En la arcilla  $\text{AHS}^+\text{-MMT}$ , la señal entre  $1,570\text{-}1,515 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de combinación del enlace  $\text{C-(N-H)-}$  en  $\text{R-(C=O)-(N-H)-R}$ . Las señales entre  $1,485\text{-}1,445 \text{ cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones de deformación del enlace C-H en  $\text{R-(CH}_2)_4\text{-C}$  y de  $\text{R-CH}_2\text{-R}$ . La señal entre  $1,350\text{-}1,310 \text{ cm}^{-1}$  de la arcilla  $\text{AHS}^+\text{-MMT}$  corresponde a la vibración de tensión del enlace C-N en la amida. La señal entre  $850\text{-}750 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de deformación de oscilación en el plano del N-H en  $\text{R-NH}_3^+$ . La señal entre  $900\text{-}845 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de deformación por sacudida fuera del plano del enlace  $\text{R-(H-Si}^{4+}\text{-H)-R}$  de la intercapa en la arcilla. La señal entre  $750\text{-}720 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración del esqueleto de los enlaces  $-\text{C-C}-$  en la cadena alifática. La señal entre  $520\text{-}470 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de deformación del enlace  $-(\text{H-N}^+\text{-H)-}$  en las sales de amina y amida.

### **b. Caracterización de los nanocompuestos**

Las vibraciones que se tienen para el butadieno en su forma *cis*-1,4 (ver fig. A.2.2 del anexo A) son: aleteo del CH en  $730 \text{ cm}^{-1}$ , aleteo del  $\text{CH}_2$  en  $1,310 \text{ cm}^{-1}$ , torsión del  $\text{CH}_2$  en  $1,451 \text{ cm}^{-1}$ , ten-

sión del enlace C=C en  $1,655\text{ cm}^{-1}$ . Las vibraciones del butadieno en su forma trans-1,4 son: aleteo del CH en  $967\text{ cm}^{-1}$ , aleteo del  $\text{CH}_2$  en  $1,230\text{ cm}^{-1}$ , torsión del  $\text{CH}_2$  en  $1,437\text{ cm}^{-1}$ . Para el butadieno en su forma 1,2 se tienen las vibraciones: aleteo del  $\text{CH}_2$  en  $910\text{ cm}^{-1}$ , aleteo del CH en  $990\text{ cm}^{-1}$ , tensión del C=C en  $1,640\text{ cm}^{-1}$ , sobretono del aleteo del  $\text{CH}_2$  en  $1,820\text{ cm}^{-1}$ , tensión simétrica del  $\text{CH}_2$  vinílico en  $2,965\text{ cm}^{-1}$ , y tensión asimétrica del  $\text{CH}_2$  vinílico en  $3,065\text{ cm}^{-1}$ .

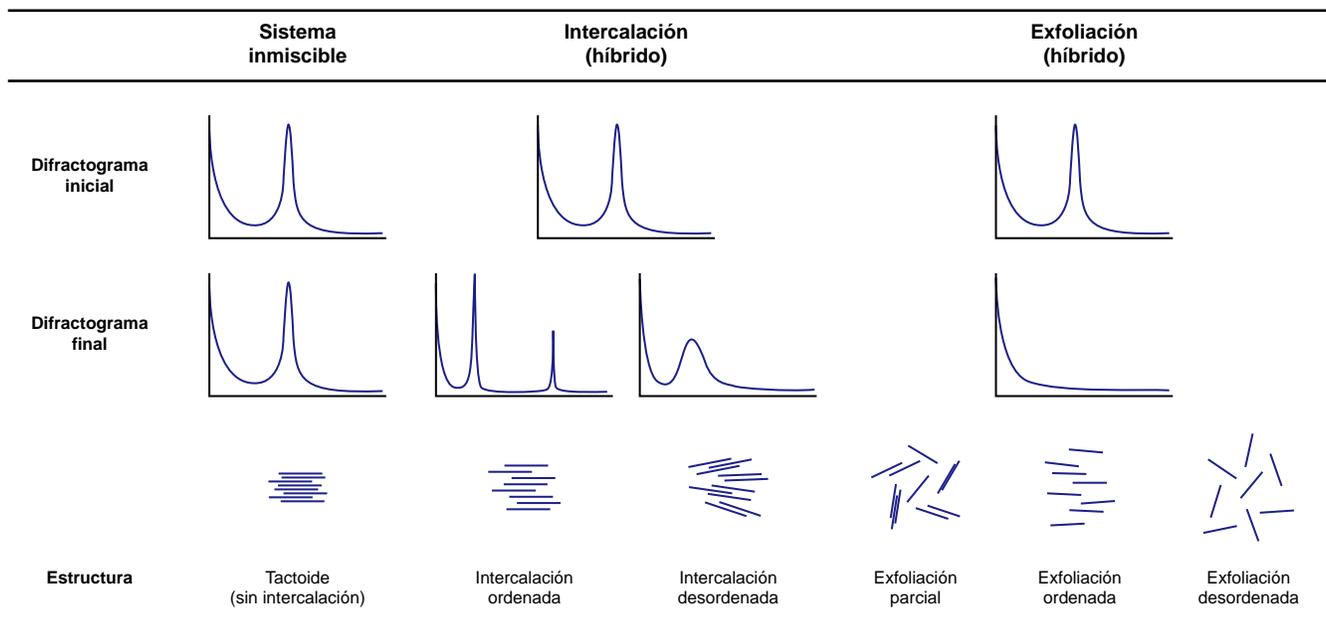
Las vibraciones originadas por el acrilonitrilo son: torsión del CH en  $1,247\text{ cm}^{-1}$ , torsión asimétrica del  $\text{CH}_2$  en  $1,358\text{ cm}^{-1}$ , torsión del  $\text{CH}_2$  en  $1,452\text{ cm}^{-1}$ , tensión del enlace  $\text{C}\equiv\text{N}$  en  $2,241\text{ cm}^{-1}$  y en  $2,243\text{ cm}^{-1}$ , tensión simétrica del  $\text{CH}_2$  en  $2,870\text{ cm}^{-1}$ , y tensión asimétrica del  $\text{CH}_2$  en  $2,940\text{ cm}^{-1}$ . Existen otras vibraciones asociadas al hule nitrilo que son: resistencia del  $\text{CH}_2$  a la tensión simétrica en  $2,840\text{ cm}^{-1}$ , resistencia del  $\text{CH}_2$  a la tensión asimétrica en  $2,916\text{ cm}^{-1}$  y de tensión del CH olefínico en  $3,000\text{ cm}^{-1}$ . Las vibraciones que se tienen para el isopreno (ver fig. A.2.1 del anexo A) en su forma cis son: una sustitución triple en la olefina, aleteo de CH en  $836\text{ cm}^{-1}$ , balanceo de  $\text{CH}_3$  en  $1,129\text{ cm}^{-1}$ , aleteo en  $1,300\text{ cm}^{-1}$ , deformación simétrica tipo sombrilla en  $1376$ , deformación asimétrica de  $\text{CH}_3$  aunada a una deformación simétrica de tijera de  $\text{CH}_2$  en  $1450\text{ cm}^{-1}$ , tensión del enlace C=C en  $1,664\text{ cm}^{-1}$ , sobretono de la deformación tipo sombrilla del  $\text{CH}_2$  en  $2,720\text{ cm}^{-1}$ , tensión simétrica de  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$  en  $2,850$ , tensión asimétrica de  $\text{CH}_2$  en  $2,920\text{ cm}^{-1}$ , tensión asimétrica de  $\text{CH}_3$  en  $2,962\text{ cm}^{-1}$ , y tensión olefínica de CH en  $3,030\text{ cm}^{-1}$ .

Lo que se observa muy claramente en los nanocompuestos (ver anexo A.3), son las impurezas debidas al dióxido de carbono, estas principalmente se observan en: dos bandas rotacionales de tensión asimétrica en  $2,350\text{-}2,380\text{ cm}^{-1}$  y de  $2,310\text{-}2,350\text{ cm}^{-1}$ , y bandas de deformación débiles en  $672\text{-}692\text{ cm}^{-1}$ ,  $666\text{-}670\text{ cm}^{-1}$ , y  $640\text{-}664\text{ cm}^{-1}$ . También las bandas que se pueden observar son las del enlace -S-S- en  $440\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ . Aunque en teoría se debería de observar claramente una banda de tensión asimétrica del enlace N-H en  $3,270\text{-}3,320\text{ cm}^{-1}$  esta no se observa. Lo que sugiere que se haya modificado, ya que se encuentra en su forma protonada. En  $1630\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$  encontramos una banda de tensión debido al enlace C=O en  $1630\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$ , además de una combinación de bandas de C-N-H en  $1515\text{-}1570\text{ cm}^{-1}$  y  $1,200\text{-}1,305\text{ cm}^{-1}$ . Las bandas de tensión comprendidas entre  $450\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ , pertenecen a enlaces Si-Cl.

De todas las muestras, sólo los  $\text{NC}_{\text{MMT}}$  son las únicas que no exhiben constantemente una banda del C=C-C $\equiv$ N de tensión alrededor de  $2,237\text{ cm}^{-1}$  al termino de su vulcanizado con peróxido de dicumilo y azufre, esto debido a alguna reacción entre el -C $\equiv$ N con la montmorillonita que haga ese efecto. Posiblemente la banda en  $945\text{-}990\text{ cm}^{-1}$  de tensión se deba al enlace Si-O-C, además de bandas de tensión en  $1,050\text{-}1,080\text{ cm}^{-1}$  que se debe al anillo de Si-O y de  $1,000\text{-}1,100\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al alicíclico de Si-O. [11]

## 4.2. Análisis de resultados de difracción de rayos X

Esta técnica es considerada como uno de los métodos de caracterización más importantes para materiales nanocompuestos; ya que exponen tanto la estructura como las distancias internas de un material. En este caso en particular, se usa para determinar la dispersión de la arcilla en función de la cristalinidad de la misma dispersada dentro de la matriz polimérica. Esta dispersión se puede observar muy claramente en la figura 4.2, donde se ilustran las diferencias entre un material compuesto, un material intercalado y un material exfoliado.



**Figura 4.2.** Esquema de las diferentes formas de dispersión de las estructuras laminares que presenta una arcilla dentro de una matriz polimérica, correlacionadas con el difractograma correspondiente. (Pinnavaia<sup>[xxx]</sup>, 2000.)

### a. Caracterización de las arcillas

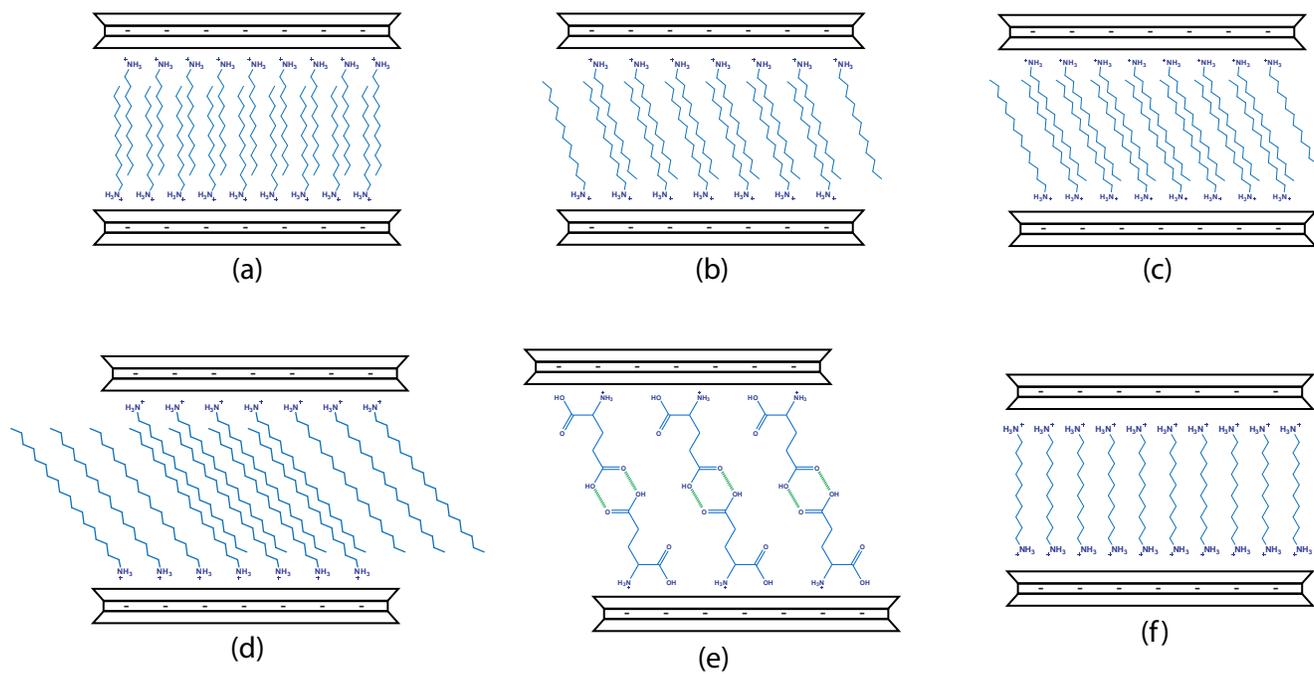
El estudio que se hace principalmente para caracterizar a una arcilla, es la determinación de su distancia interplanar en las galerías internas, el cual corresponde al plano 001 ( $d_{001}$ ), y que se encuentra principalmente entre los valores de  $2\theta$  de  $2^\circ$  hasta los  $15^\circ$ . Con la metodología descrita anteriormente se pudieron obtener los datos en la tabla 4.1; donde se observa claramente que los valores obtenidos experimentalmente son menores a la distancia intermolecular de los grupos acoplantes que se intercambiaron dentro de las galerías internas de la arcilla.

Según Magaraphan et al. obtuvieron un espaciamiento basal de 1.64 nm para la DDA<sup>+</sup>-MMT, de 1.82 nm para TDA<sup>+</sup>-MMT, y para la ODA<sup>+</sup>-MMT de 2.69 nm; Phiriyawirut et al. encontraron para la DDA<sup>+</sup>-MMT, un valor de 1.65 nm, mientras que Pinnavaia et al., un valor de 1.56 nm. Arroyo et al., por otra, parte encontró para la ODA<sup>+</sup>-MMT un valor de 1.76 nm [12].

**Tabla 4.1.** Valores experimentales de  $d_{001}$  obtenidos de las distintas arcillas modificadas, y de la distancias intermoleculares teóricas de las moléculas de los acoplantes intercambiados (anexo B.3).

Arcillas	Modificadores orgánicos	$d_{(001)}$ (nm)	$d_{\text{intermolecular}}$ (nm)
Na <sup>+</sup> -MMT	-	1.2252	
UDA <sup>+</sup> -MMT	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1.3501	1.3898 (C <sub>1</sub> -N <sub>12</sub> )
DDA <sup>+</sup> -MMT	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	2.6752	
TDA <sup>+</sup> -MMT	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1.3747	1.5167 (C <sub>1</sub> -N <sub>13</sub> )
	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1.6787	1.7702 (C <sub>1</sub> -N <sub>15</sub> )
		1.6062	
ODA <sup>+</sup> -MMT	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1.9899	2.2788 (C <sub>1</sub> -N <sub>19</sub> )
AHS <sup>+</sup> -MMT	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH(NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> )COOH	1.6787	0.6128 (O <sub>2</sub> -N <sub>7</sub> )
		1.5601	
		1.3301	
DAD <sup>2+</sup> -MMT	H <sub>3</sub> N <sup>+</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1.3239	1.3848 (N <sub>1</sub> -N <sub>12</sub> )

La mayoría de los valores observados por estos autores tienen distancias interlaminares en  $d_{001}$  mayores a la distancias intermoleculares de las aminas lineales intercambiadas. Esto se debe a que las aminas se apilan formando estructuras parafínicas con ángulos próximos a los 90° con respecto a la superficie laminar dentro de las galerías internas de la arcilla.



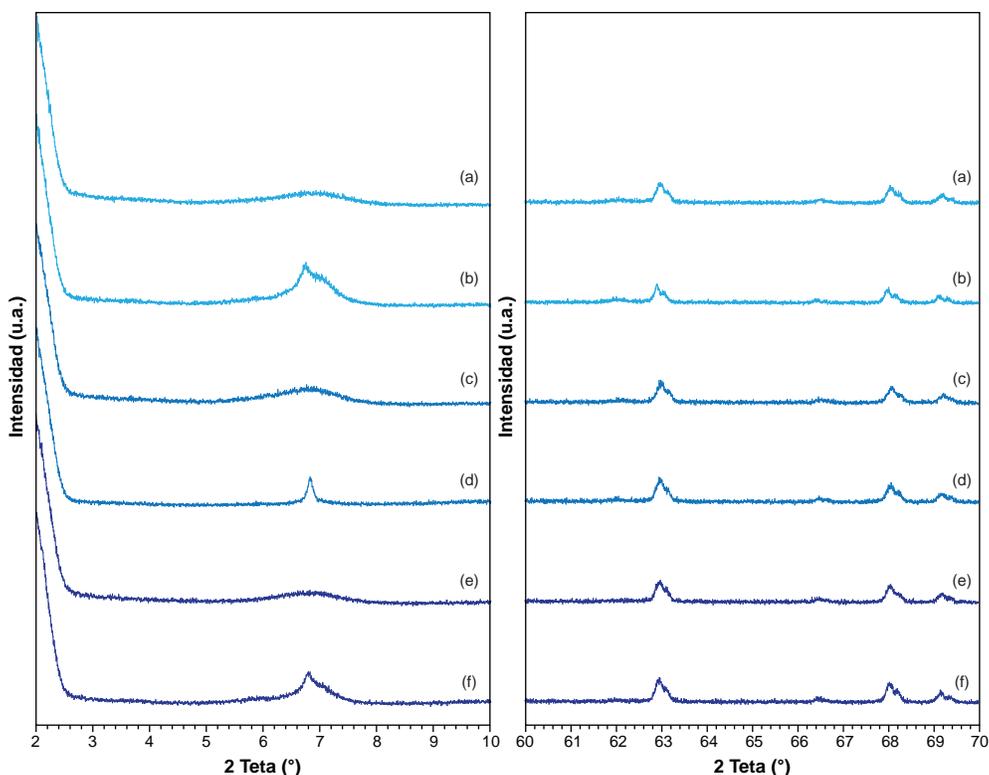
**Figura 4.3.** Esquema de posibles arreglos estructurales parafínicos propuestos de la intercalación de las sales de: la n-undecilamina (a), la n-dodecilamina (b), la n-tetradecilamina (c), la n-octadecilamina (d), el ácido glutámico (e), y la 1,10-decanodiamina (f), dentro de la estructura interlaminares de la arcilla MMT.

Cuando las cadenas alifáticas de las aminas se apilan formando estructuras parafínicas con ángulos menores a  $90^\circ$ , se producen distintas distancias interplanares en el espacio basal. Además existe la posibilidad de que las aminas lleguen a adoptar estructuras tipo monocapa, bicapa y pseudotricapa dentro del espacio interlaminar de la arcilla, que se pueden también observar en caso de que la distancia interlaminar en  $d_{001}$  sea menor a  $90^\circ$ . [13-14]

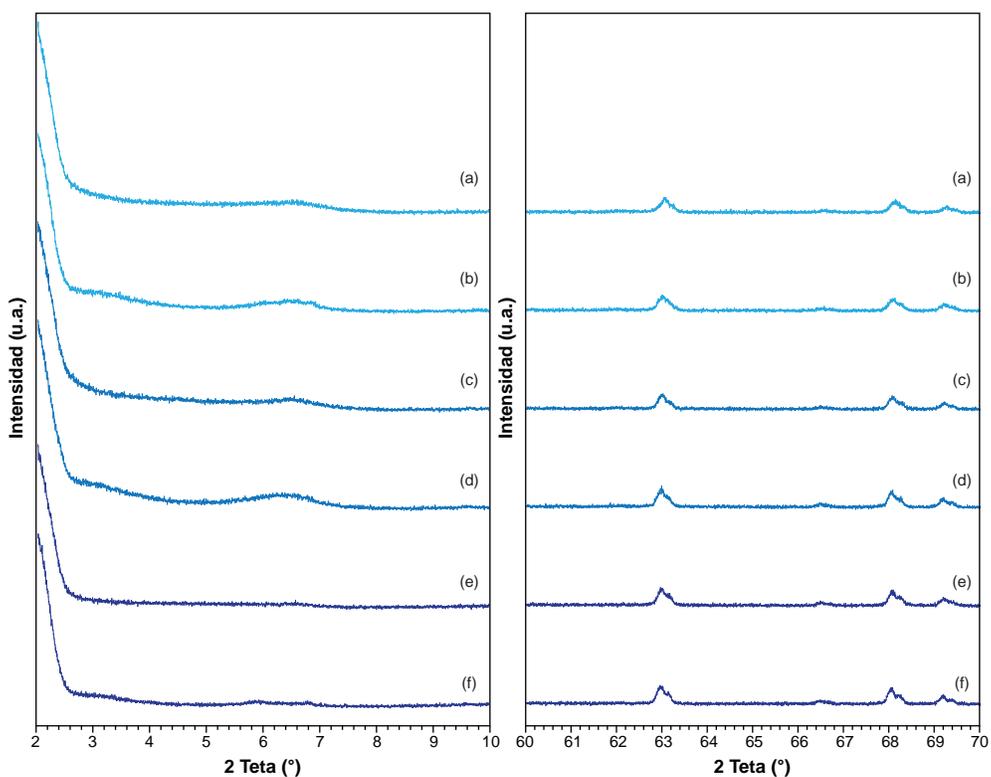
### b. Caracterización de los nanocompuestos

El estudio que se realizó por difracción de rayos X de los nanocompuestos, se llevó a cabo en dos regiones angulares de barrido. La primera región de los difractogramas que comprenden los valores  $2\theta$  de  $2^\circ$  a  $10^\circ$ , es donde se puede observar el grado de la dispersión de la arcilla en la matriz polimérica. Es en esta zona donde se encuentran las dos posibles estructuras que son importantes.

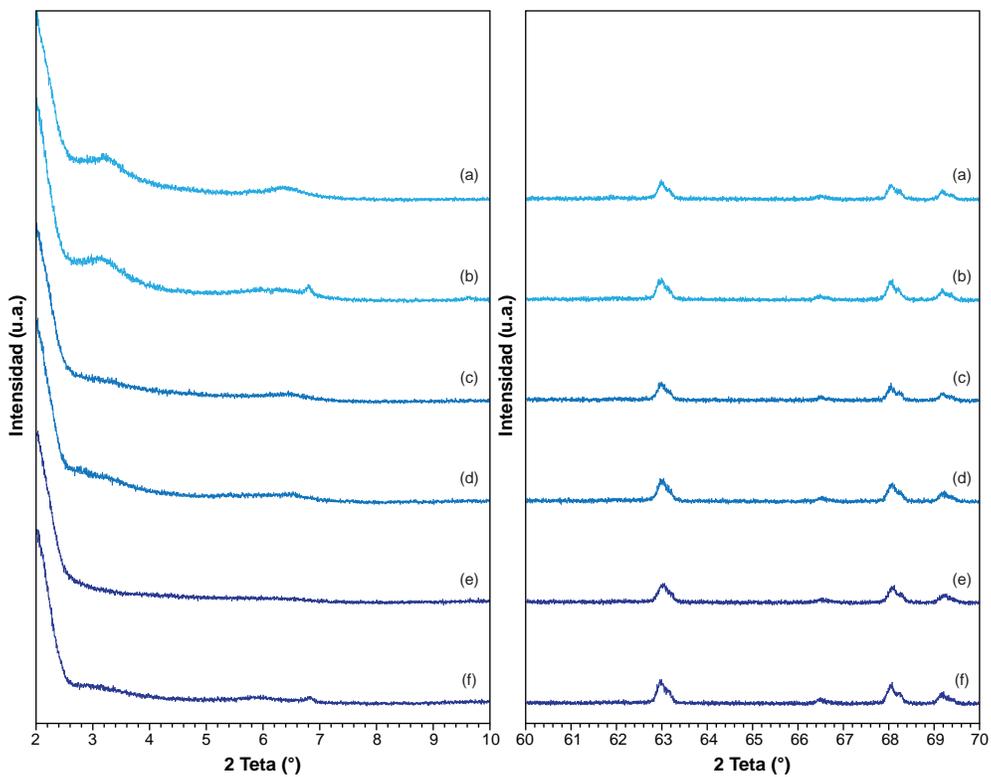
Estas estructuras corresponden a los picos parcialmente definidos con valores de  $2\theta$  entre  $2^\circ$  y  $6^\circ$ , que se originan por un desplazamiento hacia la izquierda del pico original de la distancia interlaminar  $d_{001}$  de la montmorillonita. Son estos picos los que nos indican el grado de dispersión de la arcilla.



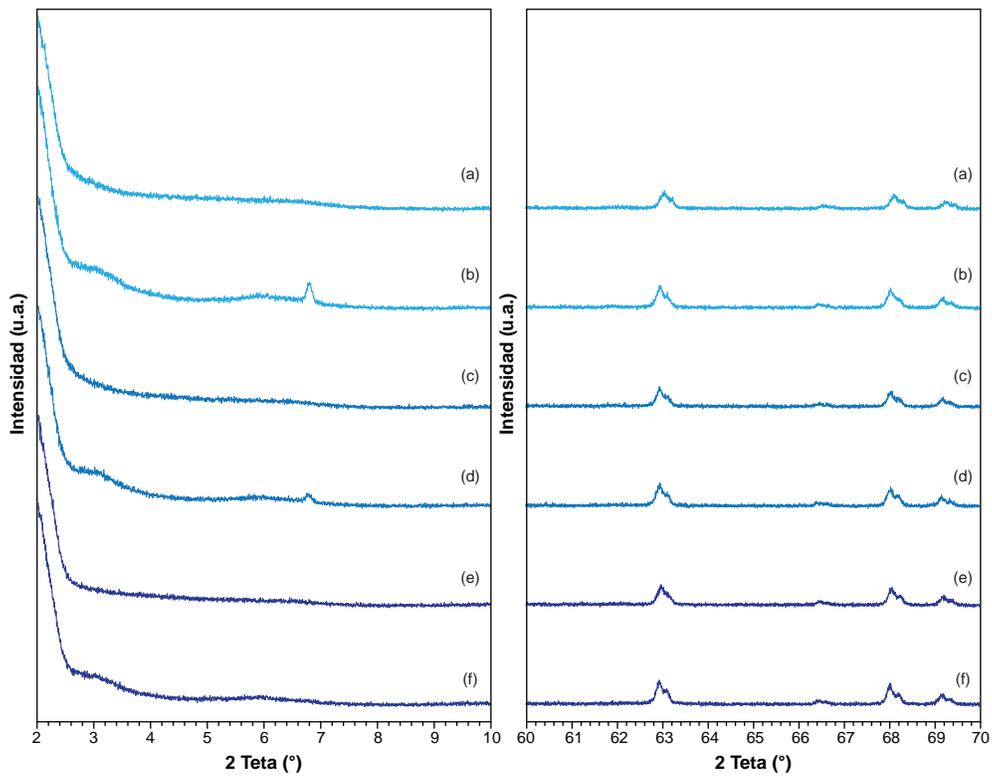
**Figura 4.4.** Difractograma de las muestras NR/NBR/Na<sup>+</sup>-MMT vulcanizadas parcialmente con DCP (NC<sub>MMT-7</sub> (b), NC<sub>MMT-5</sub> (d), NC<sub>MMT-3</sub> (f)), y vulcanizadas con DCP+S (NC<sub>MMT-7</sub> (a), NC<sub>MMT-5</sub> (c), NC<sub>MMT-3</sub> (e)).



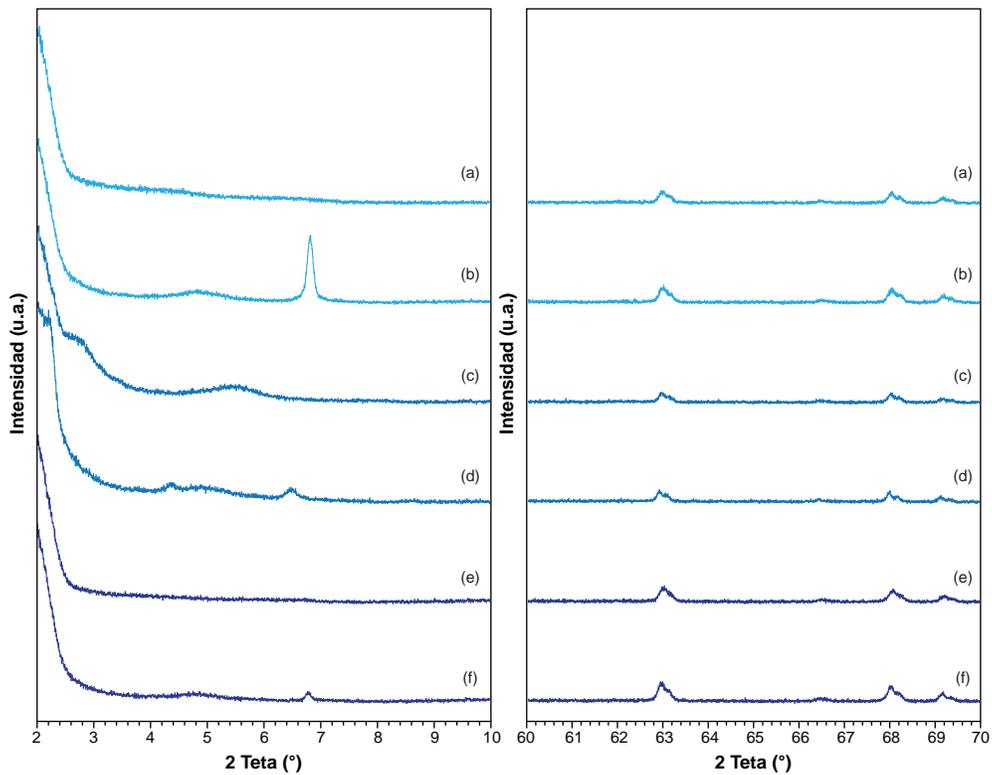
**Figura 4.5.** Difractograma de las muestras NR/NBR/UDA+MMT vulcanizadas parcialmente con DCP ( $NC_{UDA-7}$  (b),  $NC_{UDA-5}$  (d),  $NC_{UDA-3}$  (f)), y vulcanizadas con DCP+S ( $NC_{UDA-7}$  (a),  $NC_{UDA-5}$  (c),  $NC_{UDA-3}$  (e)).



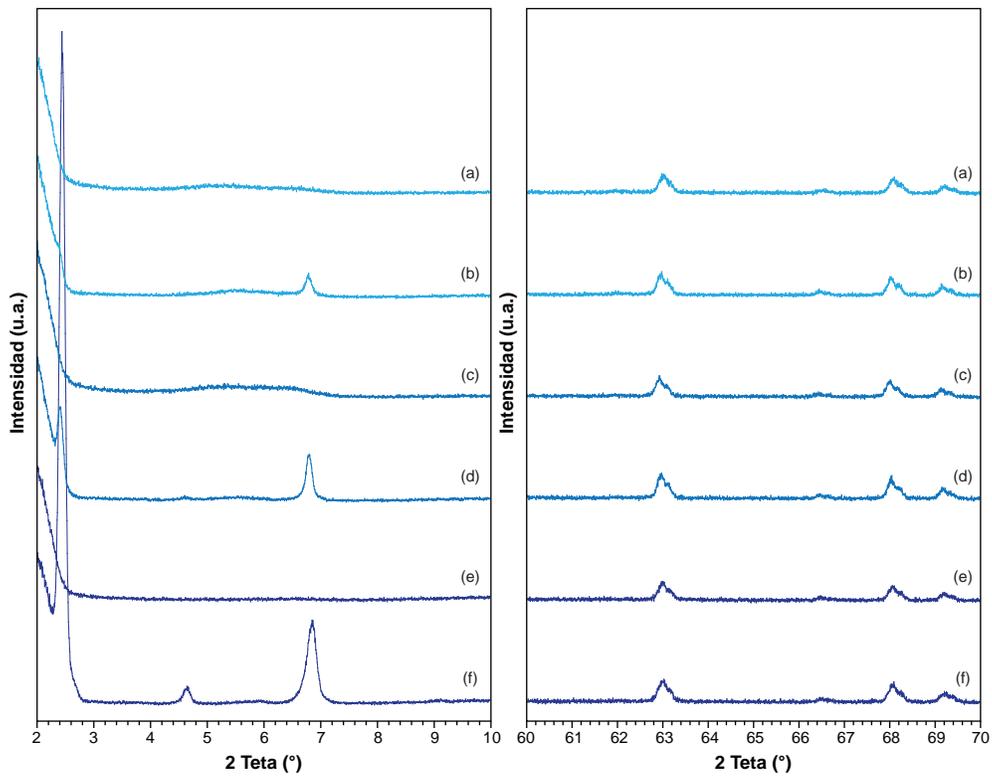
**Figura 4.6.** Difractograma de las muestras NR/NBR/DDA+MMT vulcanizadas parcialmente con DCP ( $NC_{DDA-7}$  (b),  $NC_{DDA-5}$  (d),  $NC_{DDA-3}$  (f)), y vulcanizadas con DCP+S ( $NC_{DDA-7}$  (a),  $NC_{DDA-5}$  (c),  $NC_{DDA-3}$  (e)).



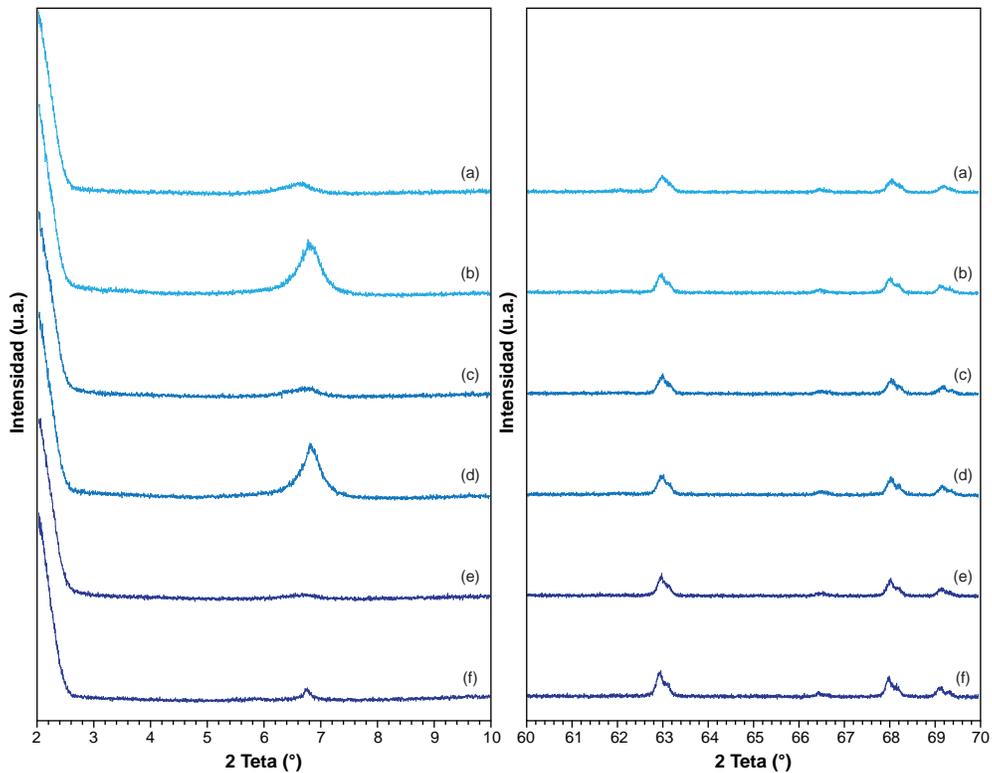
**Figura 4.7.** Difractograma de las muestras NR/NBR/TDA+MMT vulcanizadas parcialmente con DCP ( $NC_{TDA-7}$  (b),  $NC_{TDA-5}$  (d),  $NC_{TDA-3}$  (f)), y vulcanizadas con DCP+S ( $NC_{TDA-7}$  (a),  $NC_{TDA-5}$  (c),  $NC_{TDA-3}$  (e)).



**Figura 4.8.** Difractograma de las muestras NR/NBR/ODA+MMT vulcanizadas parcialmente con DCP ( $NC_{ODA-7}$  (b),  $NC_{ODA-5}$  (d),  $NC_{ODA-3}$  (f)), y vulcanizadas con DCP+S ( $NC_{ODA-7}$  (a),  $NC_{ODA-5}$  (c),  $NC_{ODA-3}$  (e)).



**Figura 4.9.** Difractograma de las muestras NR/NBR/AHS<sup>+</sup>-MMT vulcanizadas parcialmente con DCP (NC<sub>AHS-7</sub> (b), NC<sub>AHS-5</sub> (d), NC<sub>AHS-3</sub> (f)), y vulcanizadas con DCP+S (NC<sub>AHS-7</sub> (a), NC<sub>AHS-5</sub> (c), NC<sub>AHS-3</sub> (e)).



**Figura 4.10.** Difractograma de las muestras NR/NBR/DAD<sup>2+</sup>-MMT vulcanizadas parcialmente con DCP (NC<sub>DAD-7</sub> (b), NC<sub>DAD-5</sub> (d), NC<sub>DAD-3</sub> (f)), y vulcanizadas con DCP+S (NC<sub>DAD-7</sub> (a), NC<sub>DAD-5</sub> (c), NC<sub>DAD-3</sub> (e)).

Si existe un orden interno de cristalinidad entre la arcilla y la matriz polimérica en esta zona, estamos hablando de una intercalación, ya que cuando no aparece ninguna señal en esta zona, nos indicará que ocurrió una exfoliación o dispersión total de la arcilla.

También se llegaron a observar unos picos repetitivos con valores de  $2\theta$  entre  $6^\circ$  y  $8^\circ$ . Estos picos no están relacionados de forma directa con la distancia interlaminar  $d_{001}$  de las arcillas, ya que, sus valores son repetitivos y están alejados de las distancias interlaminares  $d_{001}$  de las distintas arcillas. De entre los distintos componentes usados en la formulación, se determinó que estos picos se trataban del ácido esteárico (ver anexo B.1) que tienden a generar estructuras ordenadas, principalmente con las cadenas alifáticas de las arcillas modificadas (este comportamiento es similar al presentado en el trabajo de Kung-Hwa et al. [15]). Cuando la muestra es vulcanizada, se observa la total desaparición de los picos del ácido esteárico, así como de otros picos en la mayoría de las muestras, lo que nos indica que la arcilla ha sido dispersado de tal modo que se puede encontrar exfoliada.

El comportamiento del ácido esteárico, como se mencionó anteriormente dentro de la matriz, es único, ya que parece ser, que forma enlaces débiles con la cadena alifática. Además, se observa que la naturaleza fisicoquímica del acoplante juega un rol importante dentro de la arcilla, debido a que, puede llegar a formar estructuras con un ordenamiento cristalino muy definido.

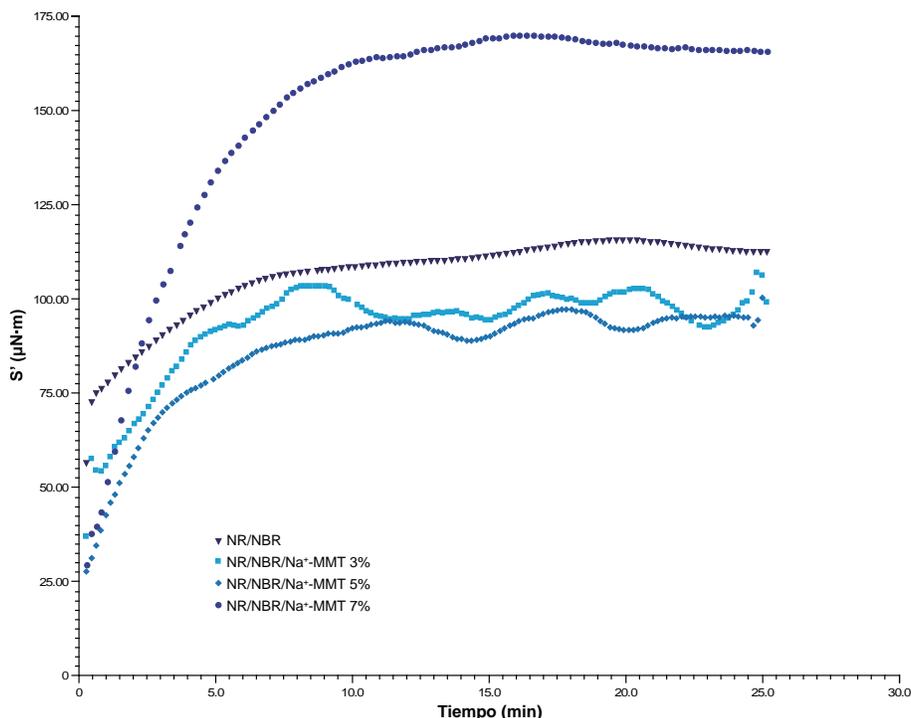
La segunda región del difractograma (que comprenden los valores de  $2\theta$  entre  $60^\circ$  y  $70^\circ$ ), es donde se puede observar la región no cambiante de la arcilla y que por razones de ese “no cambio” se le considera como la huella digital de la montmorillonita en un nanocompuesto.

### 4.3. Propiedades reológicas

Se investigó, principalmente, la respuesta reológica del material elástico al ser expuesto a una oscilación del módulo del momento de par de fuerzas elástico ( $S'$ ), que experimenta a una temperatura constante de 160 °C (433.15 K); para poder encontrar el tiempo óptimo de curación ( $t_{90}$ ) de las muestras en el estudio.

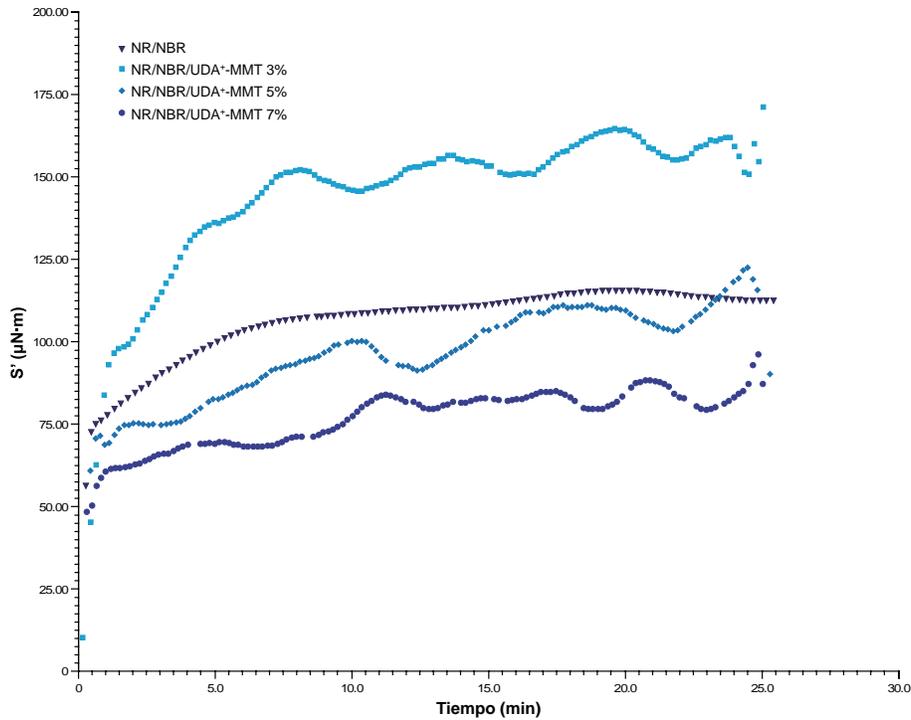
#### a. Análisis del módulo de un momento de par de fuerzas

Se observó que el tiempo óptimo de curado ( $t_{90}$ ), depende de la compatibilidad y, en algunos casos, de la miscibilidad de una mezcla de polímeros, así como de las arcillas usadas. En este caso, el  $t_{90}$  es tiempo que se determina al llevarse a cabo el 90% de  $S'$ , y está directamente relacionada con la cantidad de arcilla dispersada en la matriz polimérica; y con las relaciones interfaciales que se dan entre la matriz y la superficie de la arcilla. Además  $t_{90}$  describe los efectos de orientación esteáricos y electrostáticos que se originan entre las distintas moléculas que intervienen en la mezcla. Experimentalmente se observó, que tiempos  $t_{90}$  menores promueven la miscibilidad entre los polímeros por la presencia de las arcillas [16].



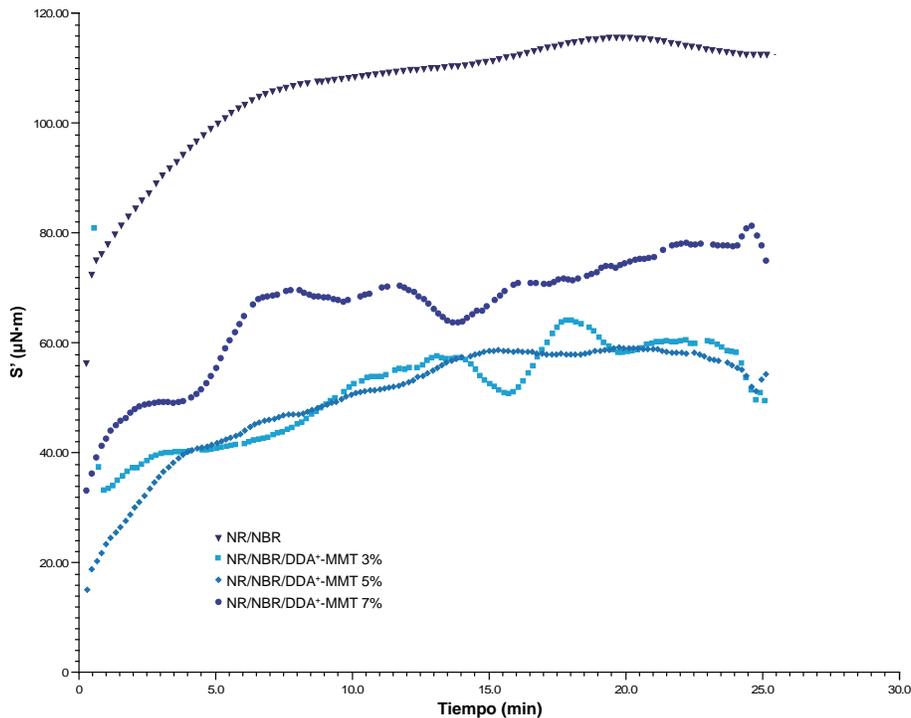
**Figura 4.11.** Curvas reológicas del módulo del momento de par de fuerzas elástico ( $S'$ ) contra tiempo de las muestras  $\text{NC}_{\text{MMT}}$  al ser vulcanizados a una temperatura de 160°C (ver anexo D.1).

También se observó que las curvas de  $S'$  contra tiempo, la naturaleza del agente de curado influyó, ya que, como lo observaron Alzorriz e Ibarra [17], las curvas de vulcanización que se llevan



**Figura 4.12.** Curvas reológicas del módulo del momento de par de fuerzas elástico ( $S'$ ) contra tiempo de las muestras  $NC_{UDA}$  al ser vulcanizadas a una temperatura de  $160^{\circ}C$  (ver anexo D.1).

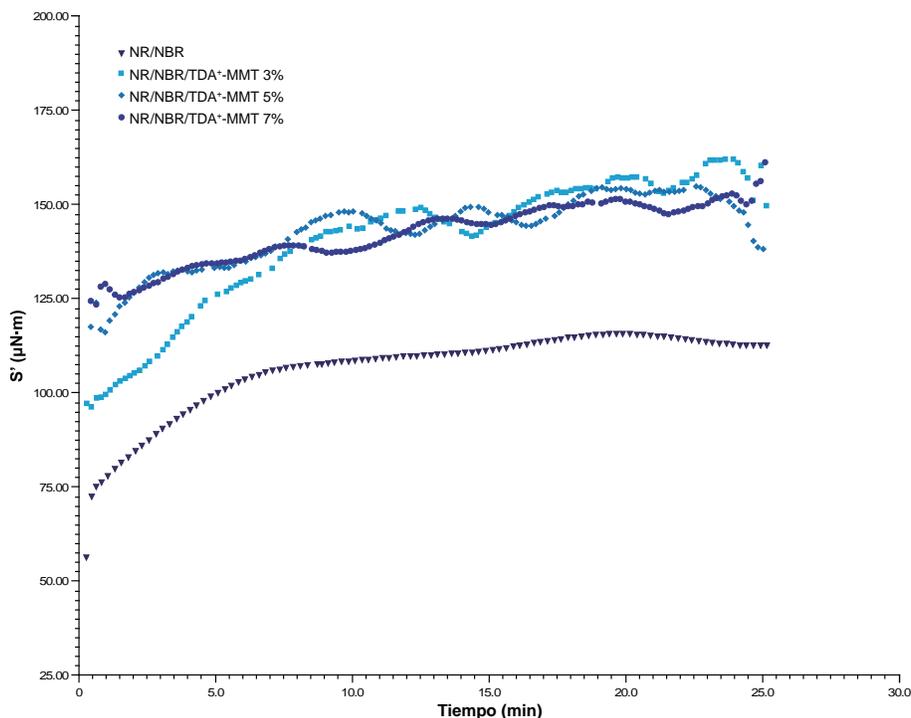
a cabo utilizando peróxido tienden a describir curvas lineales; mientras que el sistema mixto compuesto por peróxidos y por los óxidos metálicos y azufre tienden a describir curvas sigmoidales.



**Figura 4.13.** Curvas reológicas del módulo del momento de par de fuerzas elástico ( $S'$ ) contra tiempo de las muestras  $NC_{DDA}$  al ser vulcanizadas a una temperatura de  $160^{\circ}C$  (ver anexo D.1).

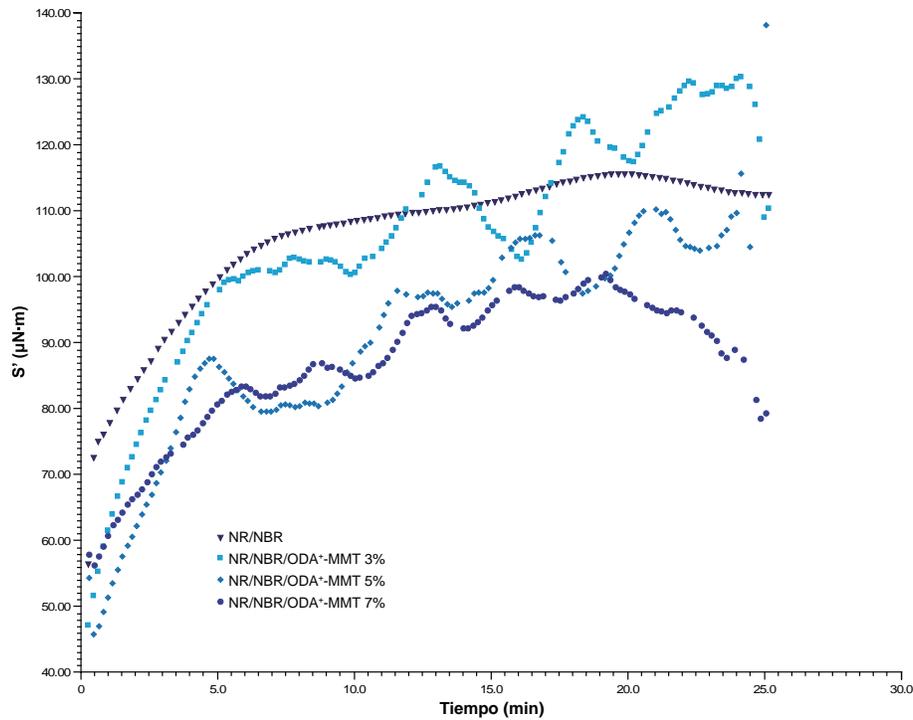
También se estudiaron dos tipos distintos de tiempos de curado, los tiempos de gelación  $t_{G1}$  y  $t_{G2}$ , que no son observables en la muestra  $C_R$ , ni en las muestras  $NC_{MMT}$  (fig. 4.11); esto se debe, probablemente, a que en ninguna de estas muestras está presente algún acoplante orgánico que está presente en la arcilla modificada. Dentro del comportamiento observado se vió que difiere el tiempo de duración, y esto se debe probablemente a que el  $t_{G1}$  representa una reacción cinéticamente más rápida y de corta duración debida al curado por peróxido combinada con la reacción de curado del azufre con la arcilla modificada. Mientras que en  $t_{G2}$ , la totalidad de la reacción se lleva a cabo por el efecto del azufre.

Otra posible explicación a este comportamiento en las curvas se pueda deber a las interacciones superficiales de las arcillas modificadas con respecto a las interacciones polímero-arcilla-disolvente que se originaron en la etapa de dispersión (compatibilización y miscibilidad), y de las interacciones polímero-arcilla que se dan en la etapa de curado.



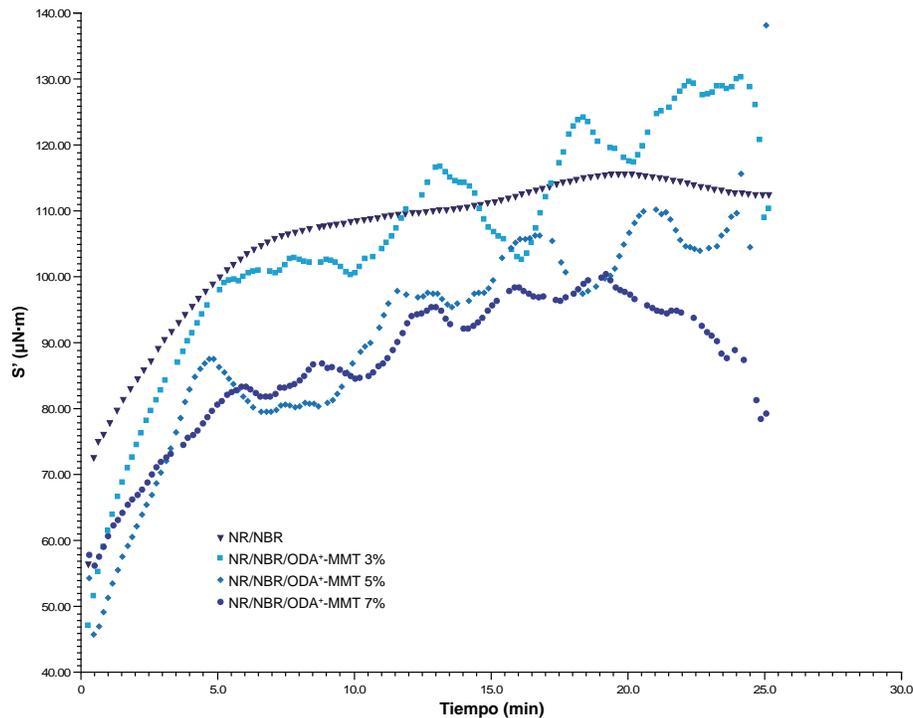
**Figura 4.14.** Curvas reológicas del módulo del momento de par de fuerzas elástico ( $S'$ ) contra tiempo de las muestras  $NC_{TDA}$  al ser vulcanizados a una temperatura de  $160^\circ\text{C}$  (ver anexo D.1).

En los resultados de la tabla 4.2 se observó que no hay una dependencia clara del tiempo  $t_{90}$  respecto a la cantidad de arcilla contenida en los nanocompuestos. Esto puede deberse al tiempo de precalentamiento en el cual la reacción puede iniciar y a la sensibilidad del instrumento. Esto puede explicar los distintos tiempos de vulcanización en el sistema mixto usado en este trabajo, ya que las reacciones de vulcanización llevadas a cabo con peróxidos pueden empezar alrededor de los  $60^\circ\text{C}$ , dependiendo del peróxido usado (aunque la temperatura óptima de vulcanización para el

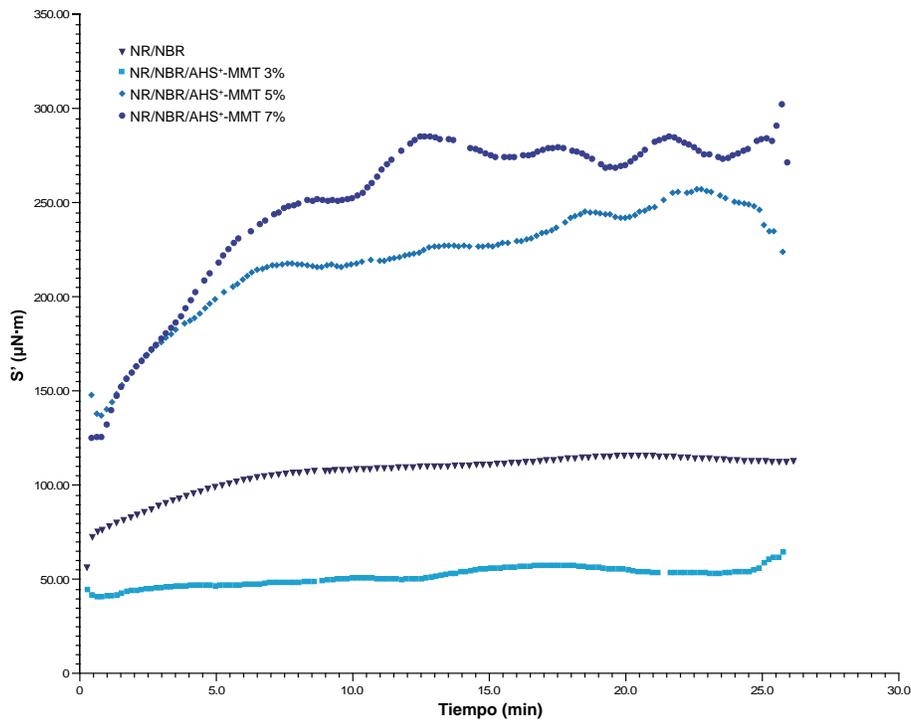


**Figura 4.15.** Curvas reológicas del módulo del momento de par de fuerzas elástico ( $S'$ ) contra tiempo de las muestras  $\text{NC}_{\text{ODA}}$  al ser vulcanizados a una temperatura de  $160^\circ\text{C}$  (ver anexo D.1).

peróxido de dicumilo es de  $120^\circ\text{C}$ ); mientras que las reacciones de vulcanización en un sistema con azufre y con MBTS como acelerante se puede llevar a cabo de manera óptima a partir de  $140^\circ\text{C}$ .

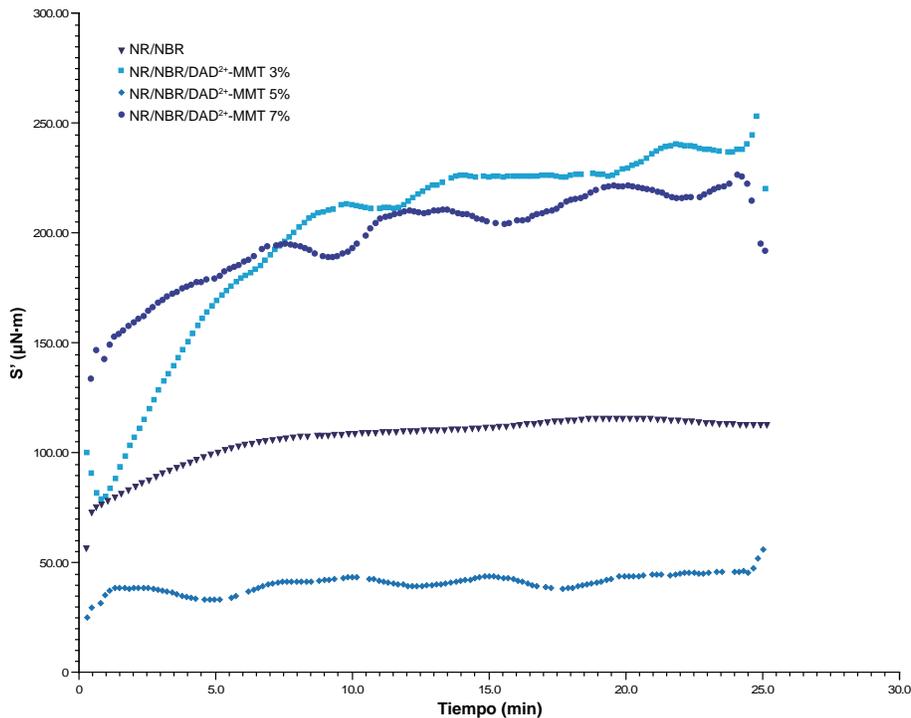


**Figura 4.16.** Curvas reológicas del módulo del momento de par de fuerzas elástico ( $S'$ ) contra tiempo de las muestras  $\text{NC}_{\text{ODA}}$  al ser vulcanizados a una temperatura de  $160^\circ\text{C}$  (ver anexo D.1).



**Figura 4.17.** Curvas reológicas del módulo del momento de par de fuerzas elástico ( $S'$ ) contra tiempo de las muestras  $NC_{AHS}$  al ser vulcanizados a una temperatura de  $160^{\circ}C$  (ver anexo D.1).

Otro factor que influyó en el análisis reométrico fue el uso de una geometría distinta a la recomendada para la prueba de acuerdo al método de Mooney (la viscosidad es medida como el esfuerzo resistente a la torsión de un disco metálico inmerso en el caucho dentro de una cavidad



**Figura 4.18.** Curvas reológicas del módulo del momento de par de fuerzas elástico ( $S'$ ) contra tiempo de las muestras  $NC_{DAD}$  al ser vulcanizados a una temperatura de  $160^{\circ}C$  (ver anexo D.1).

**Tabla 4.2.** Propiedades reológicas, donde se tiene que  $t_{G1}$  y  $t_{G2}$  son los tiempos de gelación,  $t_{90}$  es el tiempo de curación óptima,  $\Delta S'$  es la diferencia del módulo del momento de par de fuerzas elástico ( $S'_{max} - S'_{min}$ ),  $|G^*|$  es el módulo complejo por cizallamiento absoluto, y  $|\eta^*|$  es la viscosidad compleja absoluta (ver anexo D).

Compuesto	MMT [phr]	$t_{G1}$ [min]	$t_{G2}$ [min]	$t_{90}$ [min]	$S'_{min}$ [ $\mu\text{N}\cdot\text{m}$ ]	$S'_{max}$ [ $\mu\text{N}\cdot\text{m}$ ]	$\Delta S'$ [ $\mu\text{N}\cdot\text{m}$ ]	$ G^* $ [MPa]	$ \eta^* $ [kPa·s]
$C_R$	0 %	6.1	-	5.3	56.26	111.50	55.24	0.3656	73.18
$NC_{MMT}$	3 %	5.2	-	5.5	54.00	98.04	44.04	0.3231	64.69
	5 %	5.5	-	5.9	27.65	92.98	65.33	0.3018	60.41
	7 %	6.0	-	7.3	29.10	165.60	136.50	0.5341	106.90
$NC_{UDA}$	3 %	1.0	5.6	4.6	10.00	154.10	144.10	0.5057	101.20
	5 %	1.5	7.2	5.7	60.91	105.00	44.09	0.3356	67.18
	7 %	3.7	10.7	9.6	48.24	83.04	34.80	0.2633	52.71
$NC_{DDA}$	3 %	2.9	11.0	10.2	36.57	57.95	21.38	0.1194	23.91
	5 %	3.5	14.4	12.0	15.06	58.28	43.22	0.1133	22.68
	7 %	1.7	6.2	5.3	32.90	71.39	38.49	0.1457	29.17
$NC_{TDA}$	3 %	4.8	8.3	7.2	96.63	152.20	55.57	0.1915	38.34
	5 %	2.8	8.6	7.4	117.50	148.40	30.90	0.1920	38.44
	7 %	6.1	13.0	11.2	124.00	148.60	24.60	0.1899	38.02
$NC_{ODA}$	3 %	4.9	11.6	3.9	47.03	124.10	77.07	0.2384	47.73
	5 %	3.8	11.8	4.6	47.44	103.20	55.76	0.2031	40.66
	7 %	4.9	12.9	11.7	56.51	96.15	39.64	0.1936	38.77
$NC_{AHS}$	3 %	4.9	14.5	14.0	41.04	55.33	14.29	0.1731	34.65
	5 %	4.9	-	5.2	139.20	233.40	94.20	0.3923	78.53
	7 %	6.5	11.6	10.3	124.70	277.40	152.70	0.4462	89.32
$NC_{DAD}$	3 %	7.4	-	7.5	83.11	226.00	142.89	0.2886	57.78
	5 %	1.2	7.1	1.2	25.09	42.36	17.27	0.1370	27.42
	7 %	5.7	11.3	7.6	133.40	213.60	80.20	0.2738	54.81

cerrada a una temperatura determinada), ya que se realizó con la geometría de platos paralelos de superficie lisa. Este cambio provocó una pérdida de contacto superficial de los platos con la superficie del nanocompuesto.

La limitante de la prueba fue que la fuerza de compresión que se aplicó no fue constante. Este problema se debió a que las muestras fueron muy delgadas, y estaban en el límite mínimo del instrumento. En este caso, para corregir estas mediciones y hacerlas más comparables, se recomienda la recolección de datos en tiempos definidos en vez de esperar a que se llegue a la temperatura de curado, conjuntamente con una geometría de platos paralelos de superficie rugosa.

Lo importante que se puede evaluar en estas mediciones radicó, en que la mayoría de las muestras analizadas, se ha observado un patrón del módulo del torque de equilibrio ( $M_{HF}$ ) donde se alcanza a estabilizar, para conocer el tiempo del módulo del torque final máximo ( $t_{HF}$ ) al cual se logra el equilibrio dentro de la red tridimensional del entrecruzamiento de los nanocompuestos, así como determinar el tiempo óptimo  $t_{90}$  de moldeo necesario para un producto a una temperatura de 160 °C.

#### ***b. Análisis del módulo complejo y de la viscosidad compleja***

Se observó que existe una zona donde la mayoría de los compuestos nanoestructurados interactúan (ver la tabla 4.2). Este comportamiento en particular se observó en una zona localizada por debajo del módulo complejo y de la viscosidad compleja del compuesto  $C_R$  (mezcla hule natural/hule nitrilo). Estas propiedades se deben a la fluencia que tiene la matriz polimérica cuando existen interacciones con estructuras secundarias (arcillas). La primera interacción se debe a enlaces químicos que están presentes dentro de la matriz polimérica, mientras que la segunda interacción se origina por distintos puntos físicos entre la matriz y las distintas arcillas dispersas.

Aunque no se tiene un estudio profundo alrededor de estos resultados, lo que se observa claramente es que existe una zona de fluencia con un comportamiento parecido entre los nanocompuestos obtenidos, lo que requiere un estudio más profundo del comportamiento por zonas, para ver en donde sus propiedades mecánicas son mejores.

## 4.4. Análisis térmico

### 4.4.1. Caracterización por análisis dinámico mecánico

#### a. Determinación de la densidad

Aunque las mediciones de las dimensiones de las probetas se hicieron por separado mediante un vernier (la longitud y el ancho) y un micrómetro (el espesor), la determinación de estos parámetros se anexaron en la tabla 4.3, debido a que las probetas a las que se les determinaron estas propiedades, fueron las que estuvieron sometidas a las pruebas de análisis dinámico mecánico.

Como se puede observar, los valores que se utilizaron para determinar al volumen de cada muestra en promedio fue el largo de cada probeta (L), por el ancho (A), y por su espesor (E), dentro de estos valores sólo el espesor se midió hasta 21 veces debido a lo irregular de las muestras. Además se utilizó la media geométrica como método matemático para la determinación de cada uno de estos parámetros.

La determinación de la densidad se realizó mediante la división de la masa entre el volumen de los especímenes, a partir de la disposición geométrica y del peso de las probetas que se usaron en el análisis dinámico mecánico. Si se observa detenidamente, no existe una variación significativa en el volumen de las muestras, lo cual es muy bueno para los estudios en el análisis dinámico mecánico.

#### b. Determinación de la densidad de entrecruzado, por medio del parametro $E'$ en $T_g$

La ecuación que se utilizó para determinar la densidad de entrecruzamiento (N) de la tabla 4.4, es la siguiente:

$$E'_{(T_g)} = \frac{3\rho RT_g}{M_c} = 3v_c RT_g$$

$$N = v_c = \frac{E'_{(T_g)}}{3RT_g}$$

donde se tiene que  $v_c$  o N es el número de segmentos por cadena polimerica activa en una unidad de volumen dada en mol/m<sup>3</sup>,  $E'_{(T_g)}$  es el módulo de almacenamiento a la temperatura<sup>b</sup> de transición vítrea de la matriz polimérica, R la constante de los gases ideales (8.314 J/mol·K), y  $T_g$  la temperatu-

(b) En este caso particular se observa que se utiliza el módulo de almacenamiento a la temperatura de transición vítrea, aunque también se puede utilizar el módulo elástico (como originalmente se observa en la ecuación), al módulo de pérdida, al módulo complejo, además poderse también utilizar el  $\tan \delta$  (factor de disipación o ángulo de pérdida) a cualquier temperatura.

**Tabla 4.3.** Determinación del volumen (V) y de la densidad ( $\rho$ ) de los especímenes usados en DMA.

Compuesto	MMT [phr]	L <sup>a</sup> [mm]	A <sup>b</sup> [mm]	E <sup>c</sup> [mm]	m [g]	V [cm <sup>3</sup> ]	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$\rho_{Error}$ [ $\pm$ ]
C <sub>R</sub>	0 %	10.176	6.430	0.371	0.075	0.024	3.128	0.076
NC <sub>MMT</sub>	3 %	9.240	6.480	0.347	0.072	0.021	3.460	0.073
	5 %	9.829	6.230	0.427	0.091	0.027	3.299	0.090
	7 %	11.168	6.530	0.379	0.076	0.027	2.766	0.079
NC <sub>UDA</sub>	3 %	10.872	5.650	0.381	0.070	0.023	2.996	0.073
	5 %	10.228	5.970	0.443	0.084	0.026	3.266	0.085
	7 %	9.940	6.190	0.496	0.088	0.030	2.944	0.090
NC <sub>DDA</sub>	3 %	8.749	6.330	0.419	0.088	0.024	3.583	0.086
	5 %	8.668	6.160	0.406	0.084	0.022	3.756	0.082
	7 %	9.719	5.980	0.361	0.075	0.021	3.547	0.075
NC <sub>TDA</sub>	3 %	9.553	5.960	0.362	0.074	0.021	3.573	0.074
	5 %	9.553	5.960	0.341	0.064	0.020	3.252	0.067
	7 %	10.174	6.420	0.348	0.071	0.022	3.155	0.073
NC <sub>ODA</sub>	3 %	10.017	5.760	0.378	0.064	0.022	2.913	0.068
	5 %	9.599	6.270	0.297	0.049	0.016	2.984	0.054
	7 %	9.918	6.360	0.380	0.068	0.022	3.094	0.071
NC <sub>AHS</sub>	3 %	10.489	6.360	0.451	0.085	0.029	2.922	0.087
	5 %	10.069	6.060	0.320	0.061	0.020	3.082	0.064
	7 %	9.739	6.070	0.377	0.066	0.022	3.026	0.069
NC <sub>DAD</sub>	3 %	9.741	6.420	0.350	0.067	0.022	3.015	0.070
	5 %	10.175	5.740	0.392	0.072	0.023	3.101	0.074
	7 %	9.667	5.610	0.410	0.076	0.023	3.367	0.077

<sup>a</sup> Largo de muestra, <sup>b</sup> Ancho de la muestra, <sup>c</sup> Espesor de la muestra

ra de transición vítrea a la que se le determinó el módulo elástico dinámico en grados Kelvin [18-20].

Se puede observar en la tabla 4.4, que los valores de entrecruzamiento dentro de la mezcla inmisible de la relajación  $\beta^c$  (asociados a la región del hule natural) son más altos que en la relajación  $\alpha^d$  (asociados a la región del hule nitrilo). Al observarse en las relajaciones los distintos valores, se entiende que la naturaleza del entrecruzamiento es significativa, y que los sistemas de curado utilizados tienen mucho que ver en la fases de la mezcla en estudio.

También se puede observar que existe un claro incremento en el número de entrecruzamientos en la mayoría de las muestras con arcillas dispersas. En especial, en el caso de las arcillas modificadas con TDA<sup>+</sup>-MMT y DDA<sup>+</sup>-MMT este incremento es notable, aunque esto no significa que al incrementarse el número de entrecruzamientos mejoren sus propiedades físicas, ya que, como se verá más adelante en las pruebas mecánicas, existen casos donde la densidad de entrecruzamientos disminuye y aún con esto se ha observado que se obtienen también muy buenas propiedades físicas. Se observó que las arcillas modificadas con aminos lineales tienden a aumentar la densidad de entrecruzamientos a medida que se aumenta la cantidad de arcilla en la formulación, mientras que con la arcilla sin modificar y con la arcilla modificada con la diamina se tiene un valor máximo de entrecruzamientos cuando se agrega un 5 phr de arcilla y, por último, en el caso de las arcillas modificadas con el aminoácido, el grado de entrecruzamiento disminuye a medida que se adiciona mayor cantidad de arcilla en las formulaciones.

### ***c. Análisis del módulo complejo dinámico y de la viscosidad compleja dinámica***

Este análisis se realizó en las relajaciones  $\alpha$  y  $\beta$ , que corresponden a las transiciones vítreas dinámicas del hule nitrilo y del hule natural dentro de la matriz polimérica. En primera instancia se puede observar en la tabla 4.5, que el módulo complejo dinámico y de la viscosidad compleja dinámica en la transición  $\alpha$  es menor que la que se observa en la transición  $\beta$ , y esto se da a raíz de que la región amorfa en el hule natural es mayor que en el hule nitrilo.

La segunda observación radica en que los valores de el módulo complejo dinámico ( $|G^*|$ ) y de la viscosidad compleja dinámica ( $|\eta^*|$ ) en los nanocompuestos, están por encima de la muestra  $C_R$ . Esto se debe, muy probablemente, a las interacciones de las estructuras propias de fluencia del hule alrededor de las  $T_g$ . Lo que se piensa que está pasando, es que probablemente exista una estructura originada por las interacciones entre la matriz y las distintas arcillas dispersas.

---

(c) La relajación  $\beta$  se asocia a la región de la fase del hule NR en la mezcla inmisible, debido a que esta alrededor de su  $T_g$  que se puede observar en el anexo C.3.1.

(d) La relajación  $\alpha$  se asocia a la región de la fase del hule NBR en la mezcla inmisible, debido a que esta alrededor de su  $T_g$  que se puede observar en el anexo C.3.3.

**Tabla 4.4.** Determinación de la densidades de entrecruzamientos (N) de los distintos nanocompuestos por medio del módulo de almacenamiento (E') en las respectivas relajaciones dadas por las transiciones vitreas ( $T_g$ ) de la mezcla polimérica (ver anexo C.1).

Compuestos	MMT (phr)	Relajación $\alpha$			Relajación $\beta$		
		E' ( $1 \times 10^6$ N/m <sup>2</sup> )	T <sub>g</sub> (K)	N ( $1 \times 10^3$ mol/m <sup>3</sup> )	E' ( $1 \times 10^6$ N/m <sup>2</sup> )	T <sub>g</sub> (K)	N ( $1 \times 10^3$ mol/m <sup>3</sup> )
C <sub>R</sub>	0%	42.9	266.86	6.4449	243.2	221.37	44.0442
NC <sub>MMT</sub>	3%	157.7	262.72	24.0648	483.4	223.48	86.7185
	5%	386.7	260.90	59.4215	1201.0	224.13	214.8261
	7%	147.6	264.05	22.4101	612.2	223.74	109.6967
NC <sub>UDA</sub>	3%	32.7	266.43	4.9204	155.2	224.55	27.7091
	5%	233.5	265.48	35.2613	1694.0	222.29	305.5185
	7%	311.3	263.90	47.2915	1221.0	224.26	218.2769
NC <sub>DDA</sub>	3%	347.3	260.89	53.3692	1140.0	224.48	203.5969
	5%	725.4	259.53	112.0557	2270.0	221.73	410.4360
	7%	851.8	261.68	130.5001	2809.0	220.96	509.6618
NC <sub>TDA</sub>	3%	513.5	262.02	78.2687	1815.0	221.52	328.4791
	5%	572.3	259.82	88.3070	1975.0	220.91	358.4229
	7%	926.5	260.35	142.6697	2471.0	223.99	442.2707
NC <sub>ODA</sub>	3%	305.9	262.03	46.8028	1219.0	222.68	219.4656
	5%	666.2	258.66	103.2569	1869.0	223.25	335.6308
	7%	585.8	259.64	90.4527	1712.0	221.26	310.2022
NC <sub>AHS</sub>	3%	48.55	264.91	7.3474	225.8	222.60	40.6670
	5%	171.3	265.01	25.9142	981.8	222.23	177.1186
	7%	19.53	265.68	2.9470	130.4	224.35	23.3021
NC <sub>DAD</sub>	3%	82.17	268.84	12.2535	236.3	229.08	41.3542
	5%	50.84	265.92	7.6647	228.0	223.62	40.8759
	7%	19.28	265.25	2.9140	117.0	223.94	20.9458

**Tabla 4.5.** Determinación del módulo complejo dinámico ( $E^*$ ) y de la viscosidad compleja dinámica ( $\eta^*$ ) de cada uno de los procesos de relajación que se observaron dentro de la matriz polimérica (ver anexo C.1).

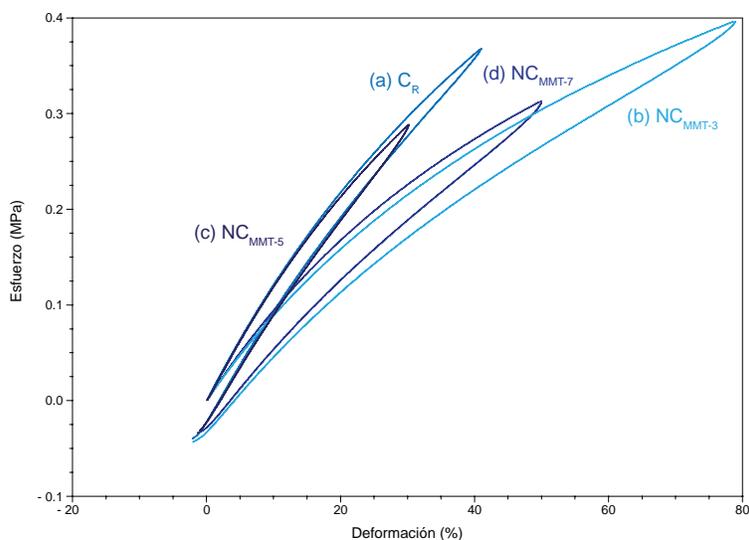
Compuestos	MMT [phr]	Relajación $\alpha$			Relajación $\beta$		
		$T_g$ [K]	$E^*$ [MPa]	$\eta^*$ [MPa-s]	$T_g$ [K]	$E^*$ [MPa]	$\eta^*$ [MPa-s]
$C_R$	0%	266.86	44.93	2.383	221.37	241.90	12.830
$NC_{MMT}$	3%	262.72	194.60	10.320	223.48	482.60	25.600
	5%	260.90	408.00	21.650	224.13	1213.00	64.350
	7%	264.05	164.30	8.715	223.74	617.90	32.780
$NC_{UDA}$	3%	266.43	19.42	1.030	224.55	153.60	8.146
	5%	265.48	284.20	14.610	222.29	1703.00	90.330
	7%	263.90	278.00	14.750	224.26	1232.00	65.380
$NC_{DDA}$	3%	260.89	382.30	20.280	224.48	1147.00	60.860
	5%	259.53	765.70	40.620	221.73	2231.00	118.400
	7%	261.68	534.80	28.370	220.96	2846.00	151.000
$NC_{TDA}$	3%	262.02	584.60	30.960	221.52	1815.00	96.270
	5%	259.82	651.50	34.560	220.91	1984.00	105.300
	7%	260.35	942.90	50.020	223.99	2486.00	131.900
$NC_{ODA}$	3%	262.03	354.80	18.820	222.68	1248.00	66.190
	5%	258.66	697.20	36.990	223.25	1895.00	100.500
	7%	259.64	548.70	29.110	221.26	1730.00	91.780
$NC_{AHS}$	3%	264.91	197.80	10.490	222.60	1004.00	53.280
	5%	265.01	53.29	2.827	222.23	226.70	12.030
	7%	265.68	22.58	1.198	224.35	129.60	6.875
$NC_{DAD}$	3%	268.84	106.40	5.645	229.08	235.30	12.480
	5%	265.92	46.59	2.472	223.62	230.70	12.240
	7%	265.25	21.09	1.119	223.94	117.90	6.256

Esto hace pensar en puntos físicos de unión, originados por una proximidad entre los enlaces y la arcillas debidas al aumento en la rigidez que tienen las cadenas del polímero, haciendo que se propicie una mayor interacción de las arcillas dentro de la matriz del elastómero alrededor de su  $T_g$ .

#### d. Determinación de la histéresis

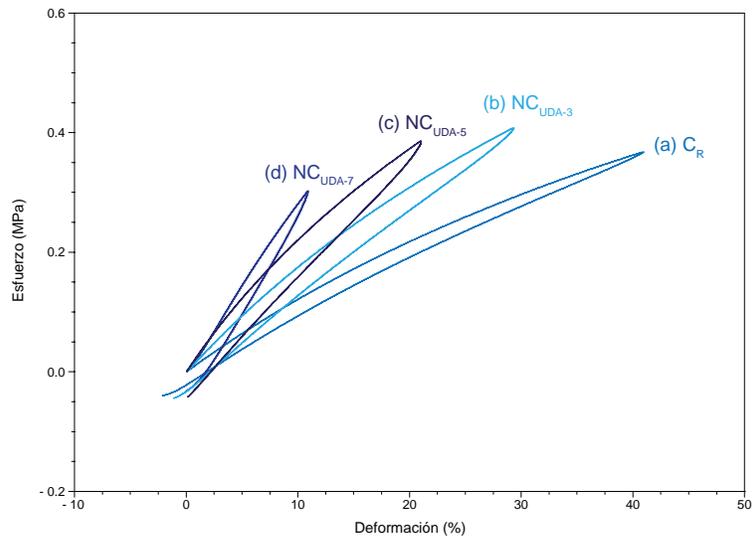
La determinación de la histéresis en los nanocompuestos se usará para analizar el comportamiento viscoelástico que tienen las muestras al relajarse, cuando se deja de aplicar una fuerza de tensión que las deformaron inicialmente.

En el caso de las distintas concentraciones de los  $NC_{MMT}$  (fig. 4.19), se puede observar que no sólo sus módulos (ver tabla 4.6) están por debajo del módulo elástico del  $C_R$ , sino que además disminuyen las concentraciones de 3 y 7 phr, además de aumentar el tiempo de relajación. En este caso, la concentración de 5 phr es la única que tiene un comportamiento similar al del  $C_R$ , además de un tiempo de relajación mas rápido que el que muestran en 3 y 7 phr.



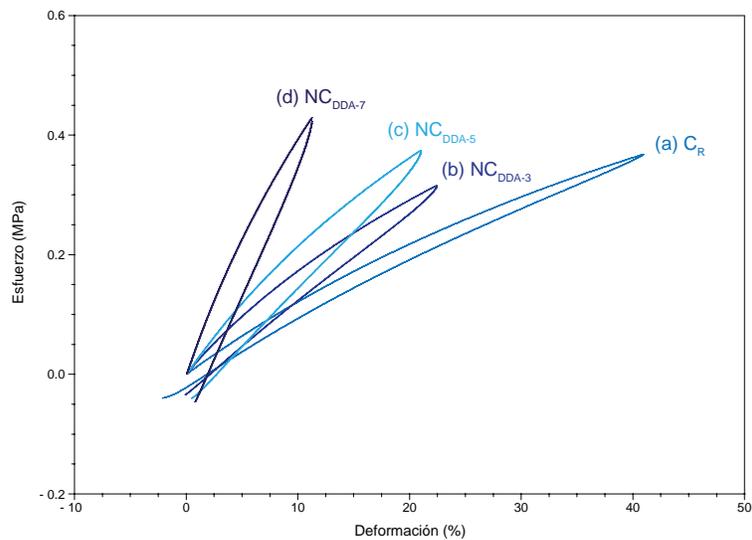
**Figura 4.19.** Curvas de histéresis viscoelástica de las distintas concentraciones de los nanocompuestos NR/NBR/Na<sup>+</sup>-MMT.

En el caso de las distintas concentraciones en  $NC_{UDA}$  y  $NC_{DDA}$  (fig. 4.20 y 4.21, respectivamente) se observa un incremento en su módulo viscoelástico (ver tabla 4.6), a medida que se incrementa la cantidad de arcilla en la muestra, mientras que las deformaciones van disminuyendo.



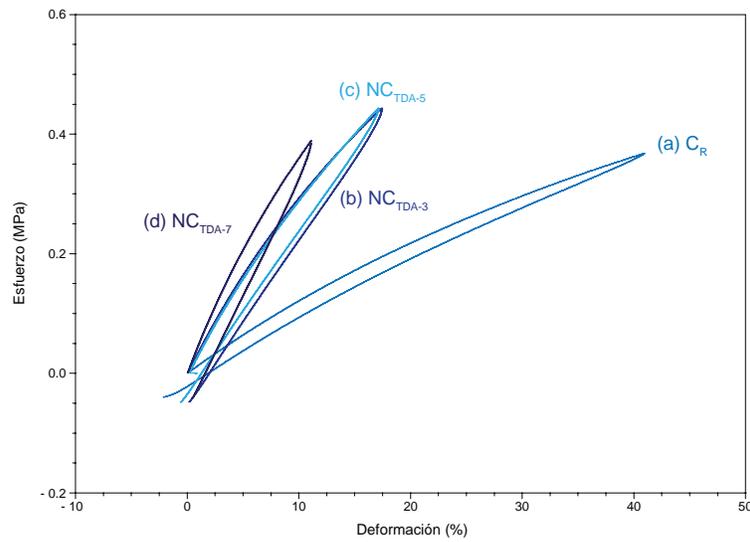
**Figura 4.20.** Curvas de histéresis viscoelástica de las distintas concentraciones de los nanocompuestos NR/NBR/UDA<sup>+</sup>-MMT.

Las únicas diferencias entre las NC<sub>UDA</sub> y NC<sub>DDA</sub>, radica en la deformación por relajación, siendo estos últimos más grandes; además de que la deformación en los NC<sub>UDA</sub> disminuyen a medida que se incrementa la cantidad de arcilla y su módulo, y en los NC<sub>DDA</sub> tienen deformaciones muy similares (ver anexo C.2).



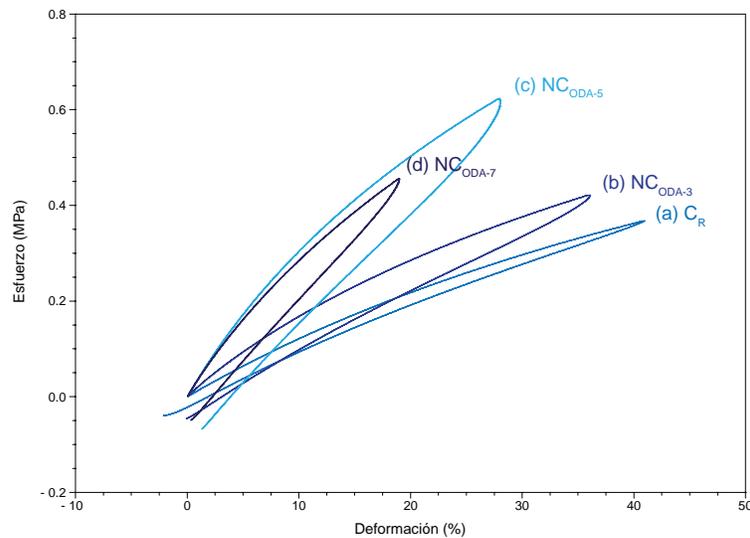
**Figura 4.21.** Curvas de histéresis viscoelástica de las distintas concentraciones de los nanocompuestos NR/NBR/DDA<sup>+</sup>-MMT.

En el caso de los NC<sub>TDA</sub> (fig. 4.22), se da un comportamiento es similar al de las dos series anteriores, a excepción de que se empieza a observar una similitud de propiedades entre la cantidad de 3 y 5 phr.



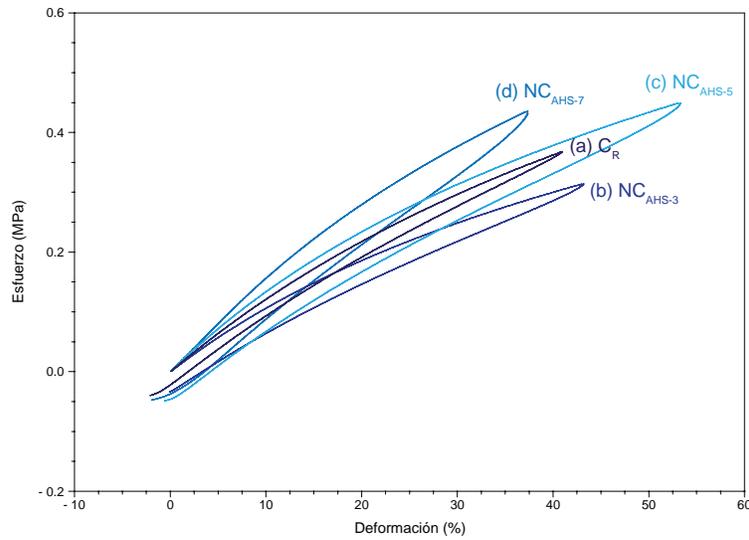
**Figura 4.22.** Curvas de histéresis viscoelástica de las distintas concentraciones de los nanocompuestos NR/NBR/TDA<sup>+</sup>-MMT.

En el caso de los NC<sub>ODA</sub> (fig. 4.23) se encuentra que las propiedades varían alrededor de los 5 phr, ya que tanto la deformación, como el módulo y la deformación por relajación tienen valores bajos en 3 y 7 phr, mientras que en 5 phr aumenta (ver anexo C.2 y tabla 4.6).



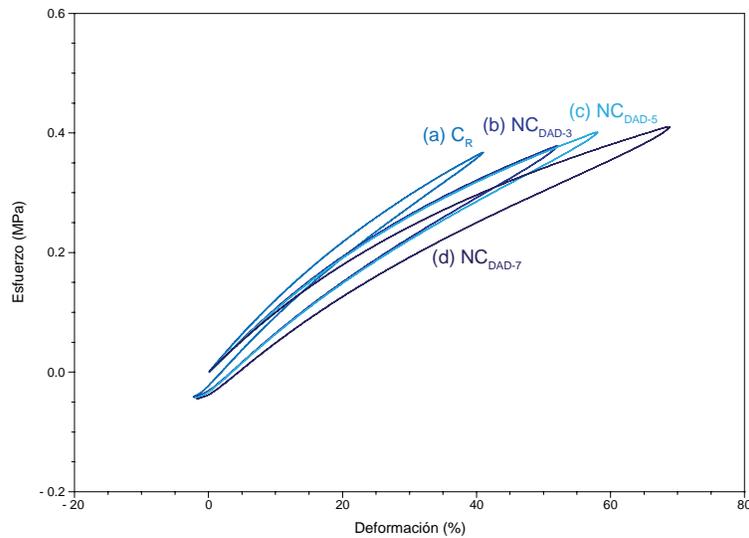
**Figura 4.23.** Curvas de histéresis viscoelástica de las distintas concentraciones de los nanocompuestos NR/NBR/ODA<sup>+</sup>-MMT.

En el caso de los NC<sub>AHS</sub> (fig. 4.24) se observa el mismo caso típico de aumento de módulo y de la deformación por relajación a medida que la cantidad de arcilla se incrementa, con la particularidad de que la deformación encontrada en 5 phr es mayor que en 3 phr (ver anexo C.2 y tabla 4.6).



**Figura 4.24.** Curvas de histéresis viscoelástica de las distintas concentraciones de los nanocompuestos NR/NBR/AHS<sup>+</sup>-MMT.

Por ultimo, en el caso de los NC<sub>DAD</sub> (fig. 4.25) se observa un comportamiento típico en su deformación y de su deformación por relajacion, ya que al aumentar la cantidad de arcilla estas propiedades aumentan, pero que en el caso de su módulo es inverso, ya que a medida que se aumenta la cantidad de arcilla, el módulo disminuye (ver anexo C.2 y tabla 4.6).



**Figura 4.25.** Curvas de histéresis viscoelástica de las distintas concentraciones de los nanocompuestos NR/NBR/DAD<sup>2+</sup>-MMT.

Otro de los parámetros que se determinó dentro de las curvas de histéresis, fueron la rigidez  $k$ , la compliancia dinámica  $D(t)$ , y el módulo elástico longitudinal dinámico  $D$ ; este último parámetro está anexado y discutido dentro de los resultados de pruebas mecánicas mostrados posteriormente.

**Tabla 4.6.** Parámetros determinados en las curvas de histéresis de las distintas muestras estudiadas. Donde  $H_1$  es el valor del módulo al incrementarse el esfuerzo sobre la muestra en la histéresis y  $H_2$  es el valor del módulo en la deformación por relajación en la muestra en la histéresis; la rigidez del material ( $k$ ), así como su compliancia por fluencia dinámica ( $D(t)$ ) se les determinaron en su deformación máxima (ver anexo C.2).

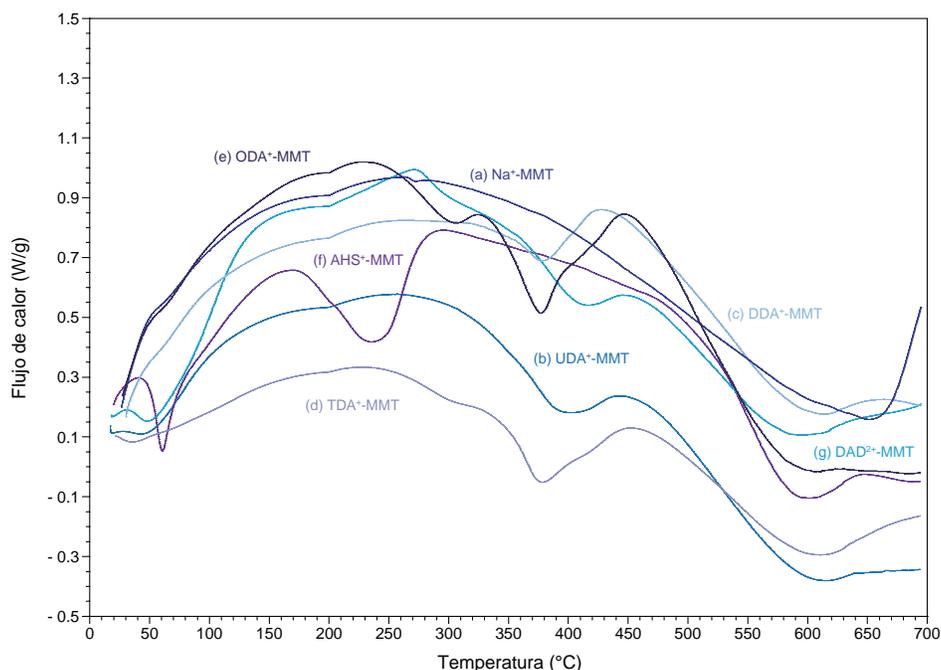
Compuestos	MMT [phr]	$H_1$ [MPa]	$H_2$ [MPa]	$\sigma$ [MPa]	$\epsilon$ [%]	$k^a$ [N/m]	$D(t)^b$ [ $1 \times 10^6 \mu m^2/N$ ]
$C_R$	0%	1.239	1.186	0.3680	40.92	215.9	1.1120
$NC_{MMT}$	3%	0.905	0.813	0.3963	78.82	123.4	1.9891
	5%	1.235	1.156	0.2885	30.13	303.5	1.0442
	7%	0.969	0.857	0.3119	49.92	160.7	1.6005
$NC_{UDA}$	3%	1.625	1.581	0.4080	29.29	282.4	0.7178
	5%	2.274	2.098	0.3848	21.00	417.1	0.5457
	7%	3.050	3.055	0.3026	10.86	832.5	0.3590
$NC_{DDA}$	3%	1.766	1.615	0.3146	22.41	456.9	0.7125
	5%	2.220	2.026	0.3730	20.99	492.6	0.5626
	7%	4.063	4.202	0.4281	11.26	819.1	0.2629
$NC_{TDA}$	3%	1.096	1.007	0.4420	17.42	538.3	0.3940
	5%	1.080	1.004	0.4434	17.12	549.4	0.3861
	7%	1.022	0.906	0.3874	11.08	794.4	0.2859
$NC_{ODA}$		3.048	2.841				
	3%	2.756	2.665	0.4204	36.03	248.3	0.8569
	5%	3.013	2.776	0.6219	27.96	330.8	0.4541
$NC_{AHS}$	7%	3.717	3.802	0.4543	18.95	476.7	0.4170
	3%	1.700	1.491	0.3141	43.12	198.8	1.3728
	5%	3.141	2.636	0.4495	53.23	167.7	1.1841
$NC_{DAD}$	7%	2.772	2.633	0.4341	37.32	246.5	0.8596
	3%	1.096	1.009	0.3783	51.96	177.6	1.3733
	5%	1.375	1.208	0.4016	57.98	152.4	1.4439
	7%	1.620	1.312	0.4109	68.73	135.3	1.6728

<sup>a</sup> La rigidez es la resistencia que ofrece la muestra, al ser sometida a fuerzas longitudinales o tangenciales y a cambiar de forma, <sup>b</sup> La compliancia o complianza es la distensibilidad que tiene una muestra, es decir, cuán elástico es para deformarse al recibir un esfuerzo externo y poder volver a su estado inicial en la relajación.

## 4.4.2. Caracterización por calorimetría diferencial de barrido

### a. Caracterización de las arcillas

La importancia fundamental del análisis de las arcillas por calorimetría diferencial de barrido, es el de conocer la estructura interna de las arcillas, ya que los valores de las endotermas, nos indican la absorción de energía necesaria que se dan en las distintas reacciones de descomposición o fusión de las diferentes moléculas que componen la estructura interna de las intercapas de la arcilla, y que se encuentran en las posiciones más externas y que son propensos a estímulos térmicos.



**Figura 4.26.** Termogramas de calorimetría diferencial de barrido de las distintas arcillas. (Exoterma hacia arriba.)

Asimismo, se observa un segundo pico y aún un tercer pico endotérmico que nos provee de información acerca de las fijaciones y penetraciones de estas moléculas dentro de las intercapas de arcilla, entendiéndose que entre mayor sea su fijación o penetración dentro de la estructura principal de las capas de arcilla será la medida en la que estas moléculas necesiten de mayor energía absorbida para ser descompuestas o fundidas.

Por último se observa un descenso significativo aproximadamente a los 600 °C que se encuentra en todas las arcillas. Este descenso se da sólo cuando se cuenta con la estructura fundamental de la arcilla; que por ser un compuesto inorgánico, no se descompone o se funde tan fácilmente a temperaturas menores de 1000 °C (es muy estable la estructura de la arcilla).

También se observó la aparición de algunos picos exotérmicos, que se asocian a reacciones de cristalización de los componentes internos dentro de las capas de arcilla. Como se puede observar, muy claramente, en la arcilla modificada con la 1,10-decanodiamina, que al ser una diamina adquiere a una temperatura aproximada de 280 °C una estructura de mayor orden cristalino dentro de las capas de arcilla. Así también se puede observar que la arcilla modificada con el Amisoft HS11-P(F) a una temperatura cercana de 68 °C, está relacionada con el punto de fusión del ácido esteárico dentro de las galerías de la arcilla.

Otro caso que se puede observar es el de la arcilla sin modificar, ya que los distintos picos se deben a las aguas absorbidas en la intercapa, y a las aguas de coordinación que están adheridas en las capas internas superficiales de los anillos del silicato y de los metales coordinados que se encuentran dentro de la estructura fundamental de la arcilla. Los valores de  $\Delta H$  asociados a estos picos determinan la cantidad de moléculas que se pueden encontrar en las distintas zonas dentro del espacio basal de la región de la intercapa de una arcilla.

#### **b. Determinación de la temperatura de transición vítrea**

La  $T_g$  de los elastómeros se encuentra por debajo de los 0 °C. En este caso sólo se determinó la  $T_g$  del hule natural y del hule nitrilo en su forma pura (ver anexos C.3.1 y C.3.3) por calorimetría diferencial de barrido, encontrándose los valores de la tabla 4.7. Que al compararse con los valores teóricos (para el hule natural de -73 °C, y para el hule nitrilo de -22 °C), se observa que están dentro del intervalo esperado de cada uno de estos elastómeros.

**Tabla 4.7.** Determinación de la  $T_g$  del hule NR y del hule NBR por DSC.

<b>Elastómeros</b>	<b><math>T_g</math> [°C]</b>	<b><math>T_g</math> [K]</b>	<b><math>\Delta C_p</math> [J/g]</b>
NR	-61.89	211.26	0.4197
NBR	-30.58	242.57	0.5972

#### **c. Determinación de las temperaturas y entalpías de descomposición**

La determinación de las temperaturas y entalpías de descomposición se realizó principalmente para poder observar un posible efecto de retardo térmico. Sin embargo, los resultados observados en la tabla 4.8 de estos parámetros demostraron ser no significativos en relación a las distintas arcillas dispersadas en el interior de la matriz de la mezcla entre el hule natural y el hule nitrilo.

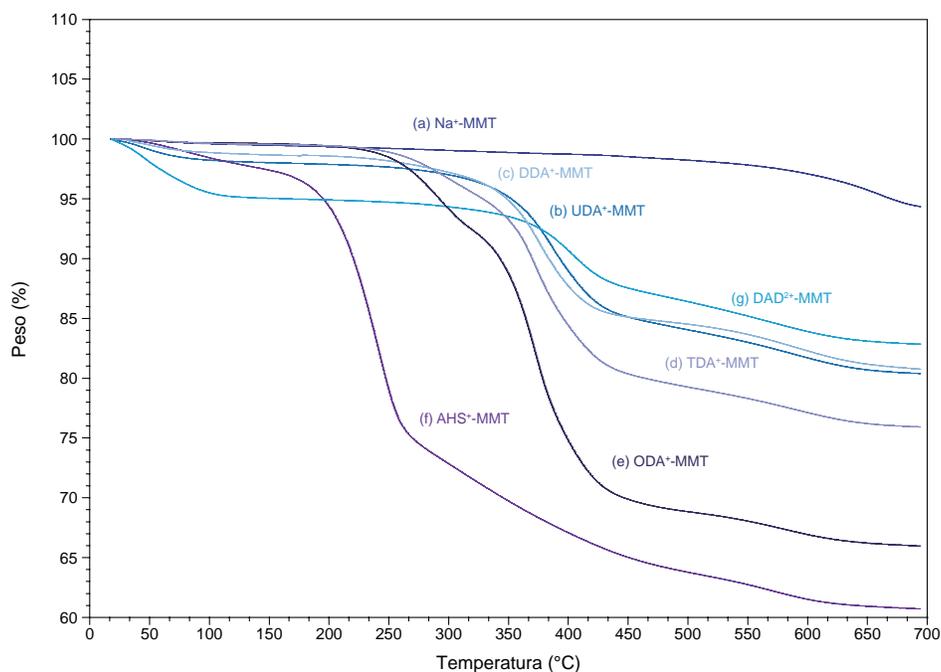
**Tabla 4.8.** Determinación de las entalpías de descomposición  $\Delta H_d$  en los distintos nanocompuestos (ver anexo C.4).

Compuestos	MMT [phr]	$T_d$ [°C]	$\Delta H_d$ [J/g]
$C_R$	0%	364.02	199.0
$NC_{MMT}$	3%	361.82	220.1
	5%	361.97	242.1
	7%	361.76	232.3
$NC_{UDA}$	3%	362.41	215.5
	5%	362.77	273.0
	7%	362.45	247.1
$NC_{DDA}$	3%	363.34	246.4
	5%	362.16	280.9
	7%	363.73	246.3
$NC_{TDA}$	3%	361.08	224.9
	5%	362.15	202.2
	7%	362.30	243.7
$NC_{ODA}$	3%	362.32	244.5
	5%	360.78	173.1
	7%	361.92	173.2
$NC_{AHS}$	3%	362.95	259.9
	5%	361.60	217.5
	7%	361.44	206.5
$NC_{DAD}$	3%	361.57	242.0
	5%	362.12	249.8
	7%	362.75	257.0

### 4.4.3. Caracterización por análisis termogravimétrico

#### a. Caracterización de las arcillas

De las aminas utilizadas para modificar a las arcillas, la 1,10-decanodiamina es la primera que pierde hasta un 5% de su masa total, debido a que se funde parte de la diamina expuesta en los bordes de la arcilla. Mas tarde, a una temperatura de 350 °C, pierde otros 7% de su masa total. Así permanece sin cambiar significativamente hasta llegar a perder un 15% de masa total. Mientras que la arcilla modificada con el aminoácido comercial Amisoft HS-11P(F) es la que pierde inicialmente hasta un 25% de su masa total a una temperatura aproximada de 250 °C debido al punto de fusión del ácido glutámico, y sigue una tendencia de pérdida hasta de un 61% al llegar a los 700 °C.



**Figura 4.27.** Termogramas del análisis termogravimétrico de las distintas arcillas.

En el resto de las arcillas modificadas orgánicamente, principalmente se observa que las arcillas con aminas de cadena corta tienden a perder menos masa a temperaturas altas, mientras que las arcillas modificadas con aminas de cadenas saturadas largas tienden a perder más rápido su masa a temperaturas altas. Esto quizás sea debido a que ocasionan estabilidad térmica a los nanocompuestos [21].

#### b. Caracterización de los nanocompuestos

Lo que se puede observar en la tabla 4.9 tanto en  $C_R$  como en los nanocompuestos, es que los materiales altamente volátiles y los materiales medianamente volátiles se comportan de una ma-

nera muy similar, aunque las pérdidas de masa son similares o de igual magnitud en temperatura en algunos grados en proximidad. Lo anterior nos indica que no existe algún material nanocompuesto que sea lo suficientemente capaz de ser mejor que el  $C_R$ , al ser expuesto a fuego indirecto. Lo único que parece ser distinto es la cantidad de ceniza que se puede coleccionar de cada nanocompuesto y esto es debido a que las distintas arcillas contribuyen al grado final de combustión del copolímero.

**Tabla 4.9.** Determinación de los residuos de las distintas etapas de los nanocompuestos en el análisis termogravimétrico (ver anexo C.5). I se refiere a la muestra al inicio del estudio, MAV se refiere a la materia altamente volátil, MMV se refiere a la materia medianamente volátil, y C que se refiere a las cenizas. MMV se divide en este caso en dos zonas, las cuales corresponden a cada uno de los dos elastómeros usados,  $\alpha$  para el hule natural y  $\beta$  para el hule nitrilo.

Compuesto	MMT	I		MAV		MMV- $\alpha$		MMV- $\beta$		C	
	[phr]	[°C]	[mg]	[°C]	[%]	[°C]	[%]	[°C]	[%]	[°C]	[%]
$C_R$	0 %	23.46	6.055	241.60	96.00	389.90	69.74	473.94	11.55	694.79	7.486
$NC_{MMT}$	3 %	21.80	4.731	231.71	96.42	392.02	67.64	481.71	6.316	694.80	4.878
	5 %	25.64	8.566	236.66	97.28	388.49	73.82	480.29	11.84	694.42	9.365
	7 %	32.00	9.978	239.48	97.20	391.31	74.75	476.76	16.54	695.09	9.845
$NC_{UDA}$	3 %	27.59	8.270	246.54	95.78	390.61	70.62	478.88	8.242	694.70	5.428
	5 %	30.53	7.409	195.70	98.19	387.78	74.99	472.53	12.95	694.89	6.140
	7 %	24.46	9.871	255.02	96.46	386.37	76.92	474.64	15.65	694.70	11.07
$NC_{DDA}$	3 %	22.35	8.145	252.19	96.57	386.37	74.76	476.06	11.55	695.12	7.299
	5 %	26.57	6.416	242.30	96.99	390.61	71.60	473.94	10.93	694.62	6.268
	7 %	22.74	10.42	257.14	96.67	387.78	76.39	476.76	15.07	694.67	11.02
$NC_{TDA}$	3 %	30.55	7.023	240.89	96.75	376.49	81.96	471.82	19.61	695.27	12.70
	5 %	29.14	4.594	237.36	96.30	387.08	73.51	473.23	11.84	694.88	6.378
	7 %	29.33	6.547	194.99	98.14	386.37	76.57	473.23	17.48	695.64	11.88
$NC_{ODA}$	3 %	24.75	7.089	238.77	97.25	392.72	72.05	474.64	12.94	695.00	8.629
	5 %	21.74	3.387	251.49	94.68	391.31	66.06	475.35	6.614	694.98	1.639
	7 %	23.02	5.841	238.07	96.00	391.31	70.88	474.64	12.58	694.72	8.024
$NC_{AHS}$	3 %	23.32	7.222	250.78	96.83	388.49	73.16	473.94	11.26	694.91	7.004
	5 %	31.46	7.774	274.08	95.47	387.78	72.51	472.53	13.32	694.96	6.805
	7 %	26.28	9.413	217.59	97.07	384.96	75.13	475.35	14.95	694.37	11.12
$NC_{DAD}$	3 %	22.54	6.738	241.60	97.43	390.61	70.51	474.64	8.764	694.67	5.056
	5 %	30.64	10.58	243.01	97.53	392.72	72.54	472.53	14.76	695.13	7.191
	7 %	21.96	6.586	245.13	96.07	388.49	71.73	475.35	9.685	694.50	5.764

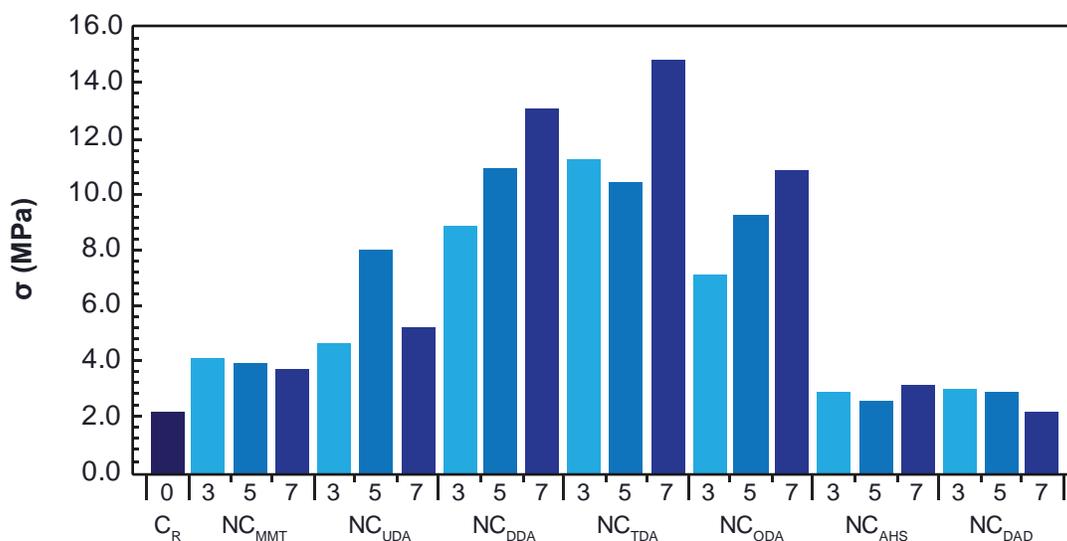
## 4.5. Propiedades mecánicas

En esta parte se tomaron como referencia los valores de deformación y de resistencia a la tensión reportados en la literatura para el hule natural y para el hule nitrilo. Se consideraron los valores de la deformación alrededor de un 399% y la resistencia a la tensión de 2.1 MPa, para muestras de hule nitrilo [22] y una deformación alrededor de un 750% hasta 1000% y una resistencia a la tensión de entre 19 MPa y 24 MPa para el hule natural [23].

### 4.5.1. Análisis de las curvas esfuerzo-deformación

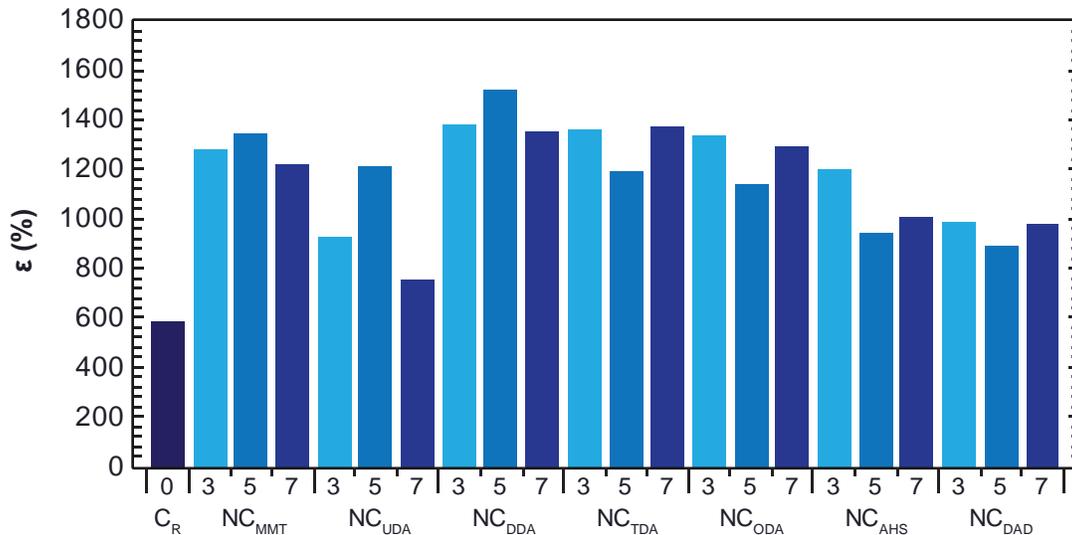
#### a. Análisis del esfuerzo y de la deformación

El comportamiento de la muestra  $C_R$  (hule natural/hule nitrilo), al igual que como lo reporta Moonprasith et al. [24], se ve afectada por la proporción de la mezcla; donde la proporción es de 25:75, y se observan valores próximos a 2.1 MPa de esfuerzo y a 399% de deformación.



**Figura 4.28.** Efecto de las arcillas sobre el esfuerzo máximo a la fractura en los distintos nanocompuestos formulados (ver anexo E).

En la figura 4.28 se pueden observar los distintos valores de  $\sigma_{max}$  de los nanocompuestos que al ser comparados con el compuesto  $C_R$  resultaron ser mejores. Principalmente se puede observar que las muestras formuladas con la dodecilamina y la tetradecilamina son las que llegan a ser notables. También se observó en la gráfica, que las arcillas modificadas con las aminas tienden a incrementar su  $\sigma$ , a medida que se incrementa la cantidad de arcilla; mientras que en el caso de las muestras  $NC_{MMT}$ ,  $NC_{AHS}$  y  $NC_{DAD}$  el comportamiento es distinto.



**Figura 4.29.** Efecto de las arcillas sobre la deformación máxima a la fractura en los distintos nanocompuestos formulados (ver anexo E).

En la gráfica de la figura 4.29, se observó que los nanocompuestos formulados con arcillas modificadas tienen mayor deformación al compararse con el que se formuló sin algún tipo de arcilla. El nanocompuesto formulado con la arcilla DDA<sup>+</sup>-MMT fue el que demostró el mejor comportamiento en su deformación a la fractura. El comportamiento de los valores de la  $\epsilon_{m\acute{a}x}$  en función de la cantidad de arcilla difieren, ya que para las muestras NC<sub>MMT</sub>, NC<sub>UDA</sub> y NC<sub>DDA</sub> presentan una máximo al 5 phr de arcilla; mientras que en las muestras NC<sub>TDA</sub>, NC<sub>ODA</sub>, NC<sub>AHS</sub> y NC<sub>DAD</sub> presentan una un mínimo a la misma concentración de arcilla.

En un principio, el comportamiento mecánico esperado en los valores de  $\sigma$  y  $\epsilon$  de los distintos nanocompuestos, era que a medida que la distancia interlaminar de una arcilla fuese creciendo, este exhibiera un incremento en sus propiedades mecánicas; sin embargo esto no es así, ya que, las muestras NC<sub>ODA</sub> y NC<sub>AHS</sub> no presentan este incremento, como lo presentan las muestras NC<sub>DDA</sub> y NC<sub>TDA</sub>.

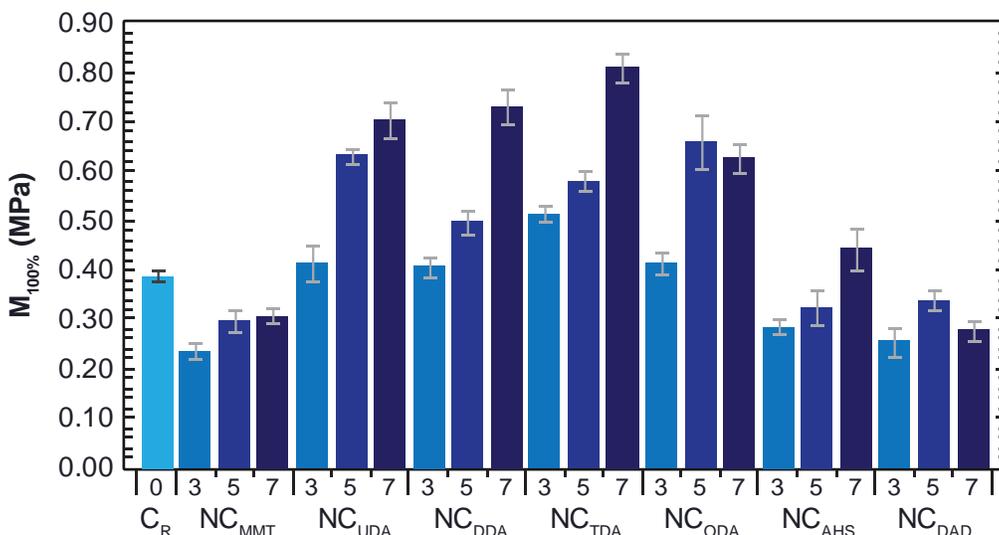
### **b. Análisis del módulo elástico longitudinal**

Otra propiedad que se estudia en pruebas mecánicas, es el módulo de Young o módulo elástico longitudinal<sup>e</sup> (E), el cual se calcula en la parte recta de la curva de esfuerzo-deformación (zona elástica). Al tratarse de un elastómero esta propiedad no se presenta en la parte inicial de la curva esfuerzo-deformación, ya que los elastómero, carecen de un punto de cedencia<sup>f</sup>, por lo que el módulo se calculó a valores de deformación de 100, 200 y 300%.

(e) Aunque el acrónimo asociado al módulo de Young o módulo elástico longitudinal en pruebas mecánicas es “E”, también en la literatura se puede encontrar como “M”.

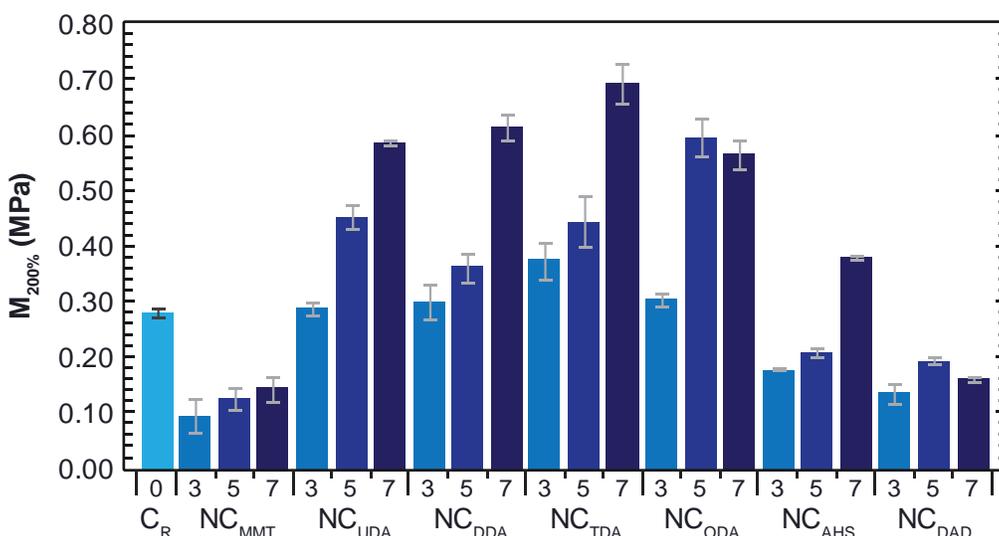
(f) El punto de cedencia indica físicamente el cambio en la fluencia (comportamiento elástico-plástico) que sufre un polímero al ser deformado.

El módulo de Young se calculó también a una deformación menor al 60%, ya que solo a estos valores no se presentan grandes variaciones estadísticas, además de que se correlacionaban mejor con los valores del módulo elástico dinámico (D). El efecto de las diferentes arcillas en los módulos  $M_{100}$ ,  $M_{200}$  y  $M_{300}$  se ilustran gráficamente en las figuras 4.30, 4.31 y 4.32 respectivamente. Se puede observar también el efecto de la cantidad de las arcillas en el módulo elástico; viéndose que sólo los nanocompuestos con arcillas modificadas con aminas son los que presentan un módulo mayor que los de la mezcla de hules sin arcilla ( $C_R$ ).



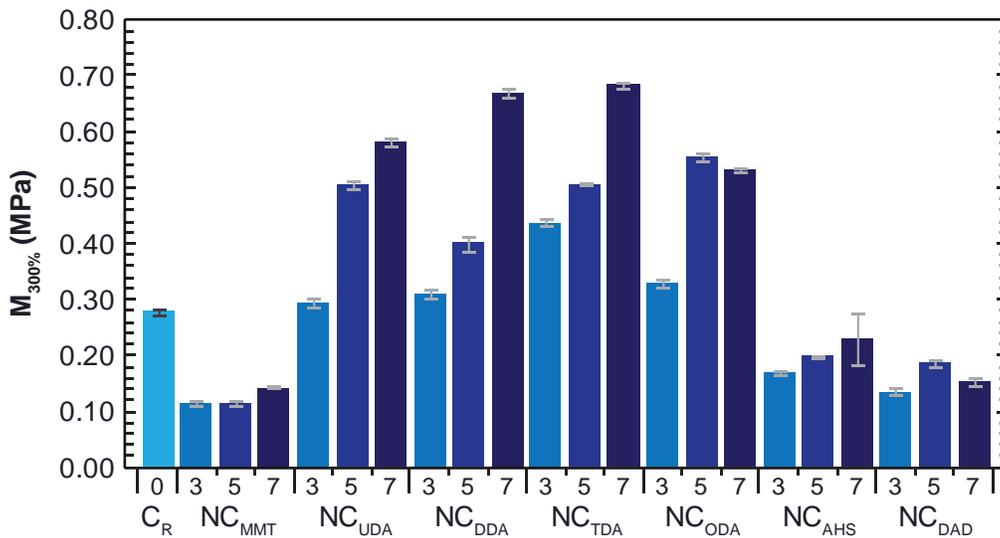
**Figura 4.30.** Efecto de las arcillas sobre el módulo a una deformación del 100% en los distintos nanocompuestos formulados.

Los módulos con un 7 phr de arcilla presentan en general valores más altos. Los módulos  $M_{100}$  son mayores que en  $M_{200}$  y  $M_{300}$ . Los módulos en los nanocompuestos con dodecilamina y tetradecilamina son los más altos, mientras que los más bajos son para las arcillas sin modificar.



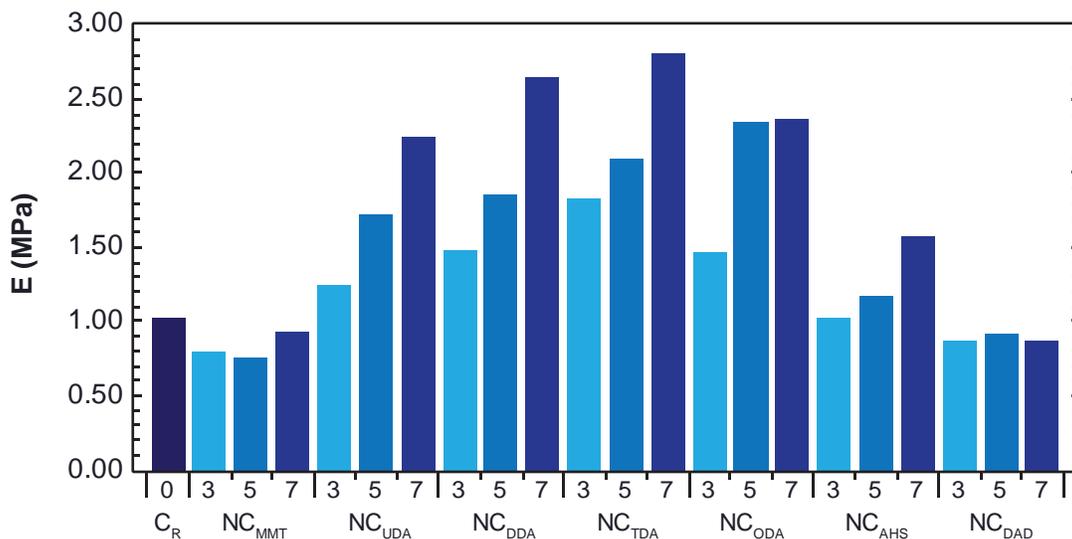
**Figura 4.31.** Efecto de las arcillas sobre el módulo a una deformación del 200% en los distintos nanocompuestos formulados.

Al comparar los valores observados por Alex y Nah [25], y por Moonprasith se observó una diferencia notable de los módulos  $M_{100}$ ,  $M_{200}$  y  $M_{300}$  al compararse los nanocompuestos con la mezcla de hules sin arcilla ( $C_R$ ). El módulo de Young (ver tabla 4.10), presenta un comportamiento similar que el observado en  $M_{100}$  sólo que a diferencia de este, el valor es mucho mas alto; mientras que el valor de  $C_R$  es sólo comparable con el valor reportado por Moonprasith (obtuvo un valor de 0.79 N/mm<sup>2</sup>, para la muestra hule natural/hule nitrilo en  $M_{100}$ ).



**Figura 4.32.** Efecto de las arcillas sobre el módulo a una deformación del 300% en los distintos nanocompuestos formulados.

El comportamiento obtenido en las gráficas de la figura 4.33, llegan a estar muy por debajo de lo que observan Alex y Nah, ya que ellos observan un módulo  $M_{100}$  de 2.8 MPa en su mezcla hule natural/hule nitrilo y de 3.2 MPa en su nanocompuesto hule natural/hule nitrilo/Cloisite® 15A.



**Figura 4.33.** Efecto de las arcillas sobre el módulo elástico en los distintos nanocompuestos formulados.

**c. Análisis de la tenacidad y la energía de fractura**

La rigidez que presenta un material al ser deformado ( $K_{1C}$ ), así como la energía necesaria para que se llegue a fracturar una probeta ( $G_{1C}$ ) son parámetros asociados a la fractura dentro de una probeta. Al primer parámetro se le conoce también como factor de intensidad del esfuerzo en modo I ( $K_I$ ), y esta en función de la carga, del tamaño de la fractura, y de la geometría estructural de las muestras. El factor de intensidad del esfuerzo puede estar representada por la siguiente ecuación:

$$K_{1C} = K_I = \sigma \cdot (\pi \alpha \beta)^{1/2},$$

donde:  $K_I$  es la rigidez de la fractura,  $\sigma$  es el esfuerzo empleado para provocar la fractura,  $\alpha$  es la longitud de la fractura, y  $\beta$  Es la longitud de la fractura por el factor de la componente geométrica que es particular para cada muestra usada. Este primer parámetro es fácil de determinar, ya que se relaciona con la tenacidad del material que se obtiene directamente de los ensayos de tracción.

Mientras que el segundo parámetro es la velocidad de liberación de energía crítica por esfuerzo mecánico ( $G_I$ ), y es la energía disipada por cada nueva unidad de área superficial de la fractura. Esta cantidad se puede calcular de dos maneras, la primera ecuación es:

$$G_{1C} = G_I = K_I^2/E,$$

cuando se usa en el plano del esfuerzo; y la segunda ecuación es:

$$G_{1C} = G_I = (1-\nu^2) \cdot K_I^2/E,$$

cuando se usa en el plano de la deformación. En este caso  $\nu$  es el coeficiente poisson y  $E$  es el módulo elástico longitudinal o de Young. Este segundo parámetro se determina a raíz de la tenacidad, el módulo elástico longitudinal y del coeficiente de poisson de las probetas en estudio (para este caso,  $\nu = 0.5$  en los hules).

Estos parámetros, están en cierta forma relacionados con los valores obtenidos anteriormente, ya que como se puede observar, los valores altos asociados a la energía de adhesión resultan en altas deformaciones en la probeta; mientras que el incremento o la disminución del esfuerzo sobre una muestra se ven reflejados en la rigidez de la muestra a la hora de fracturarse (ver tabla 4.10).

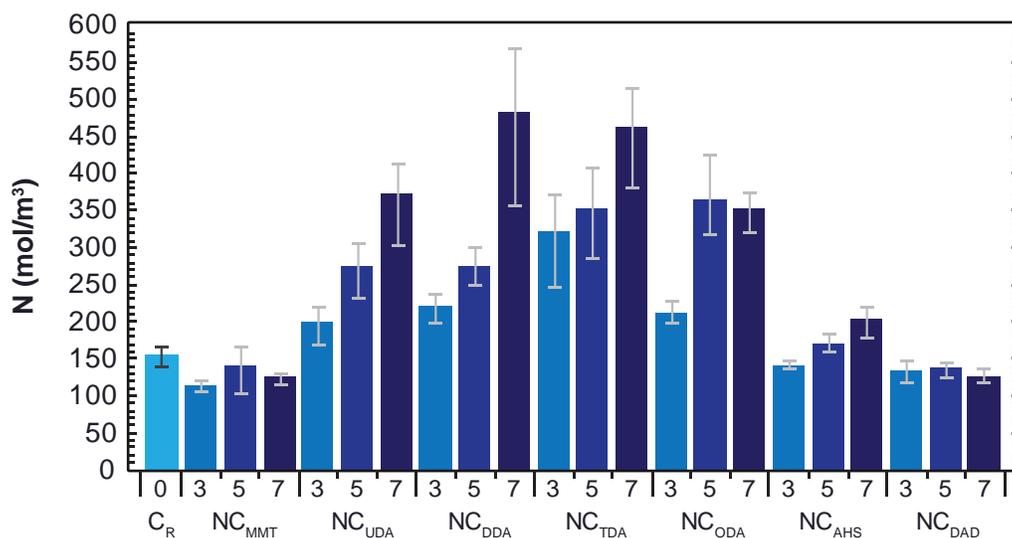
**Tabla 4.10.** Parámetros determinadas por las propiedades mecánicas. Módulo elástico longitudinal (E), tenacidad a la fractura ( $K_{1c}$ ) y la energía de adhesión por fractura ( $G_{1c}$ ).

Compuesto	MMT [phr]	E [MPa]	$K_{1c}$ [MPa·m <sup>1/2</sup> ]	$G_{1c}$ [J/m <sup>2</sup> ]
$C_R$	0 %	1.036	6.514	31.775
$NC_{MMT}$	3 %	0.803	14.137	188.998
	5 %	0.763	16.283	263.311
	7 %	0.944	13.607	149.342
$NC_{UDA}$	3 %	1.253	13.126	105.280
	5 %	1.725	33.980	507.633
	7 %	2.252	16.496	93.312
$NC_{DDA}$	3 %	1.487	36.944	694.512
	5 %	1.858	52.817	1134.815
	7 %	2.649	55.981	896.536
$NC_{TDA}$	3 %	1.832	50.309	1044.495
	5 %	2.109	39.651	565.654
	7 %	2.821	80.626	1741.617
$NC_{ODA}$	3 %	1.476	27.944	401.398
	5 %	2.359	25.424	209.676
	7 %	2.370	56.577	1022.325
$NC_{AHS}$	3 %	1.023	13.031	126.635
	5 %	1.181	12.851	106.987
	7 %	1.579	16.786	136.590
$NC_{DAD}$	3 %	0.875	9.339	76.290
	5 %	0.930	8.896	65.278
	7 %	0.882	8.845	67.975

#### 4.5.2. Densidad de entrecruzamiento

Como se logra ver en la figura 4.34, el comportamiento de la densidad de entrecruzamiento esta acotado por el mismo comportamiento elástico de las cadenas. Este procedimiento, que a diferencia de lo que se observó en la determinación del módulo de almacenamiento dinámico ( $E'$ ) en análisis mecánico dinámico, no expone el número de entrecruzamientos de cada fase involucrada, sino sólo el número total de entrecruzamientos de la mezcla a una temperatura de 23 °C.

La densidad de entrecruzamiento, como se observa, no solamente se obtuvo de la prueba de esfuerzo-deformación, sino que además se logró incorporar los valores obtenidos del módulo elástico de la histéresis obtenidos en el análisis dinámico mecánico, que mostraron tener las mismas tendencias y hacer de éste un procedimiento confiable en la determinación de este parámetro.



**Figura 4.34.** Efecto de las arcillas sobre la densidad de entrecruzamiento en los distintos nanocompuestos formulados.

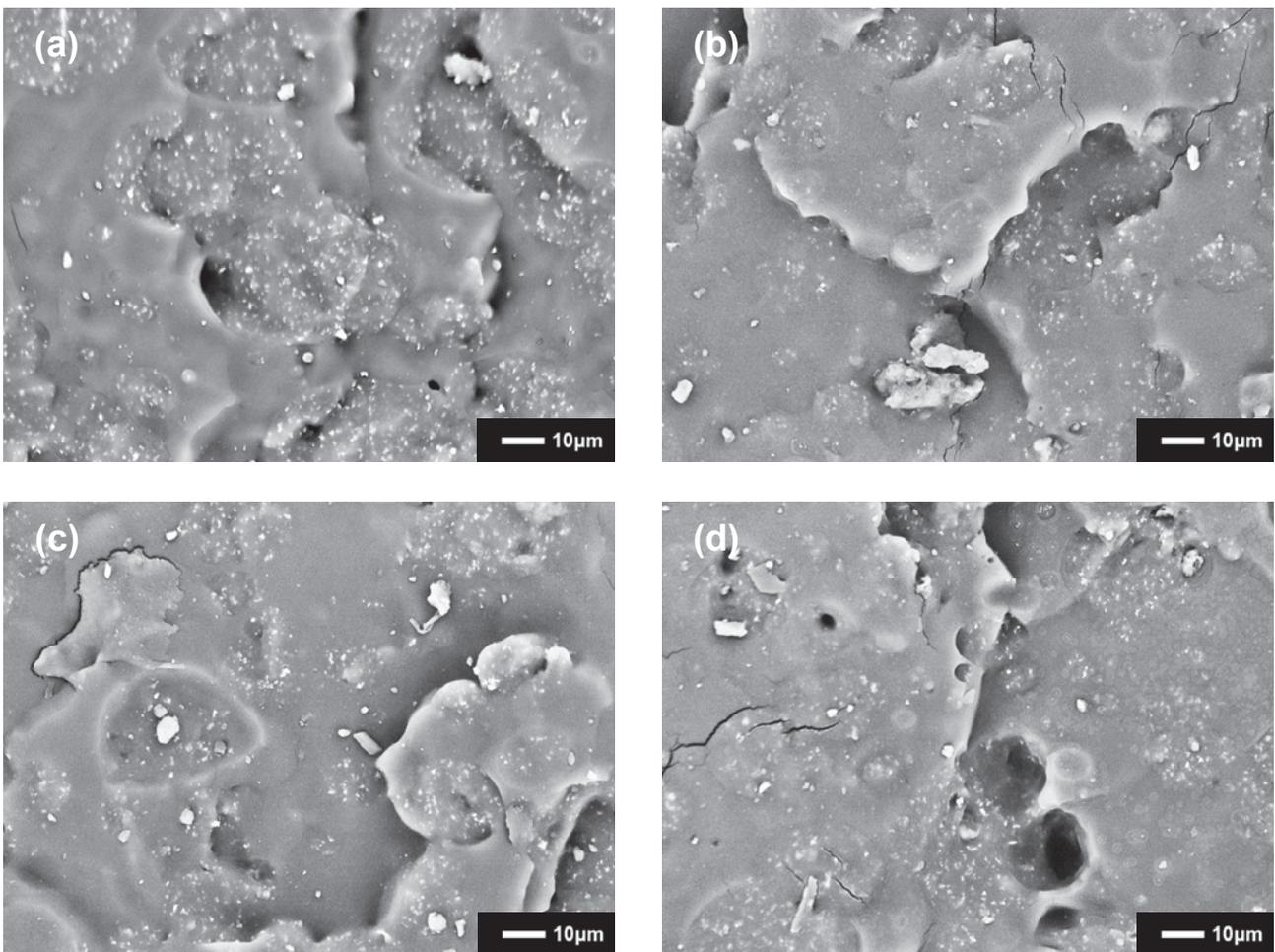
La densidad de entrecruzamiento nos ayuda a comprender las interacciones que se dan entre la matriz polimérica y los distintas cargas agregadas, ya que la densidad de entrecruzamiento esta en función de la cantidad de la arcilla dispersa. Esto nos indica el grado de compatibilidad que provee la arcilla en la mezcla de hules, y que se observa morfológicamente en la microscopía electrónica de barrido y de transmisión.

Lo único que faltaría por hacer, es el conocer la naturaleza de los enlaces y la disposición de los entrecruzamientos dentro de la matriz polimérica de una mezcla inmiscible, ya que esto serviría hacer para futuras teorías sobre la densidad de entrecruzamiento en un nanocompuesto de matriz polimérica de fases inmiscibles.

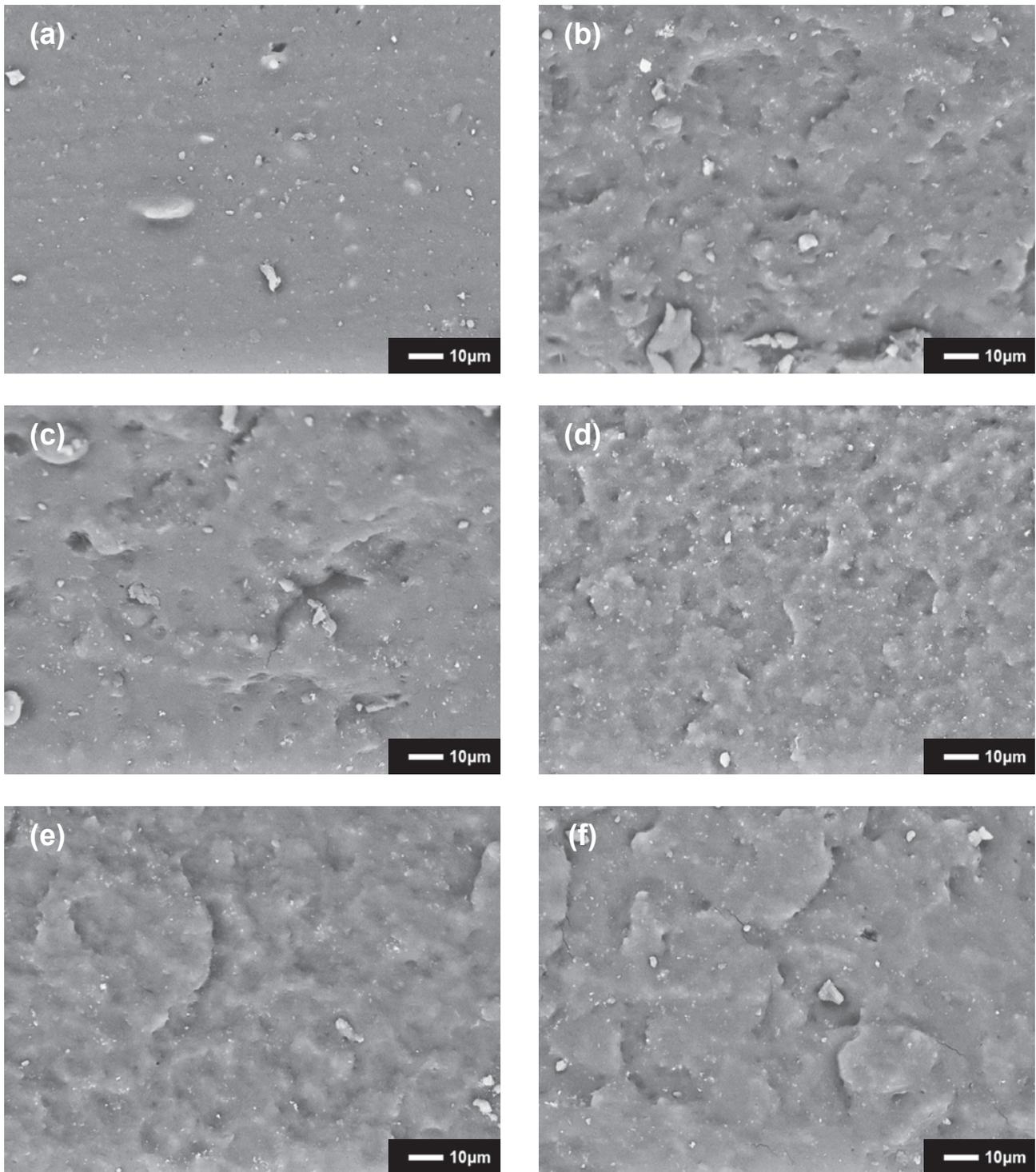
## 4.6. Microscopía electrónica

### a. Microscopía electrónica de barrido

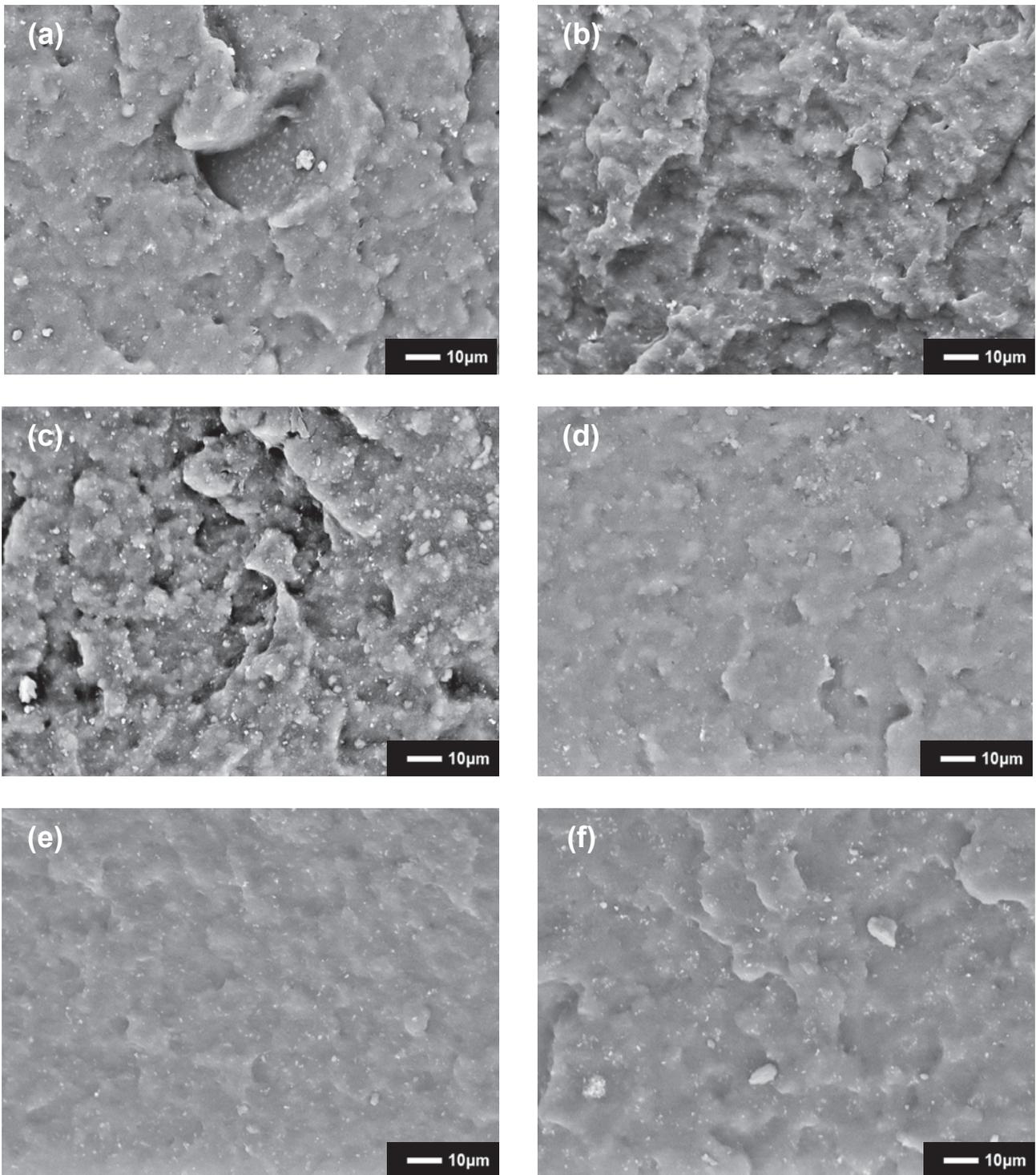
En el análisis de la morfología por microscopía electrónica de barrido de las muestras, se observó un evidente contraste de fases en la mezcla no miscible del hule natural y del hule nitrilo. La imagen (a) de la figura 4.35 corresponde a la muestra sin arcilla ( $C_R$ ) en donde se advierten estas desigualdades morfológicas de textura y contraste de la fase dispersa. La fase continua (hule nitrilo) está libre de partículas de los componentes de vulcanización con azufre, mientras que en la fase no continua (hule natural) se observó una gran cantidad de óxido de zinc [26].



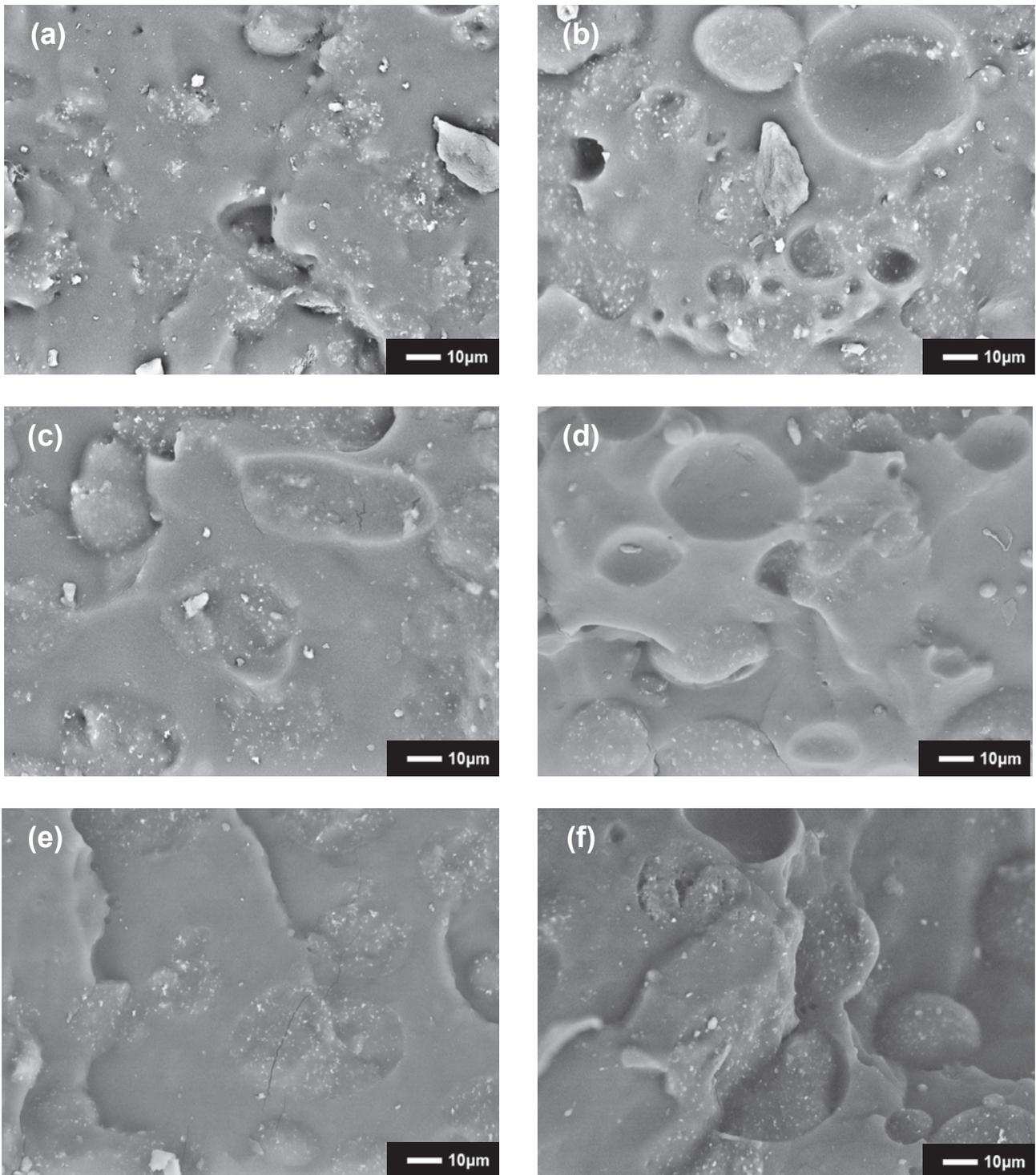
**Figura 4.35.** Imágenes SEM a una magnificación de 2.50kx de las muestras: (a) NR/NBR, (b) NR/NBR/Na<sup>+</sup>-MMT 3%, (c) NR/NBR/Na<sup>+</sup>-MMT 5%, (d) NR/NBR/Na<sup>+</sup>-MMT 7%.



**Figura 4.36.** Imágenes SEM a una magnificación de 2.50kx de las muestras: (a) NR/NBR/UDA<sup>+</sup>-MMT 3%, (b) NR/NBR/UDA<sup>+</sup>-MMT 5%, (c) NR/NBR/UDA<sup>+</sup>-MMT 7%, (d) NR/NBR/DDA<sup>+</sup>-MMT 3%, (e) NR/NBR/DDA<sup>+</sup>-MMT 5%, (f) NR/NBR/DDA<sup>+</sup>-MMT 7%.



**Figura 4.37.** Imágenes SEM a una magnificación de 2.50kx de las muestras: (a) NR/NBR/TDA<sup>+</sup>-MMT 3%, (b) NR/NBR/TDA<sup>+</sup>-MMT 5%, (c) NR/NBR/TDA<sup>+</sup>-MMT 7%, (d) NR/NBR/ODA<sup>+</sup>-MMT 3%, (e) NR/NBR/ODA<sup>+</sup>-MMT 5%, (f) NR/NBR/ODA<sup>+</sup>-MMT 7%.



**Figura 4.38.** Imágenes SEM a una magnificación de 2.50kx de las muestras: (a) NR/NBR/AHS<sup>+</sup>-MMT 3%, (b) NR/NBR/AHS<sup>+</sup>-MMT 5%, (c) NR/NBR/AHS<sup>+</sup>-MMT 7%, (d) NR/NBR/DAD<sup>2+</sup>-MMT 3%, (e) NR/NBR/DAD<sup>2+</sup>-MMT 5%, (f) NR/NBR/DAD<sup>2+</sup>-MMT 7%.

Las superficies observadas con el microscopio electrónico fueron preparadas por un proceso de fractura criogénica. Estas muestras exhibieron las mismas características morfológicas estudiadas por Moonprasith et al. [27], al observarse microdominios y huecos en la superficie. Este comportamiento morfológico en particular se aprecia con mayor claridad en las muestras  $NC_{AHS}$  y  $NC_{DAD}$  (ver fig. 4.38).

El comportamiento morfológico de la muestra  $C_R$  (ver fig. 4.35), es mucho más lisa en comparación de lo que observó Moonprasith; esto debido a que en la formulación de todas las muestras existe un compatibilizante que hace que en  $C_R$  no tenga microdominios definidos.

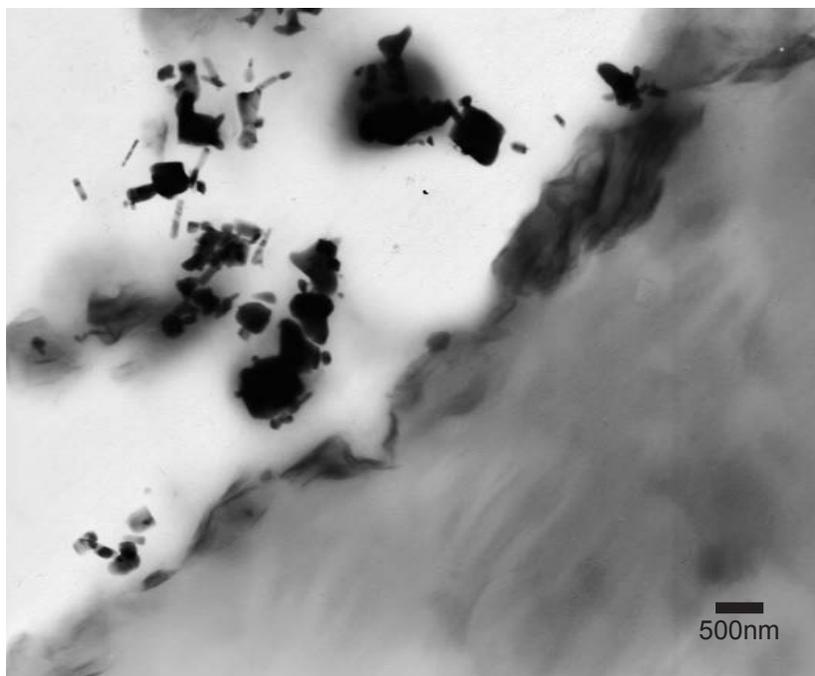
Otra de las observaciones importantes radica, principalmente, en el uso de las aminas de cadena lineal en los nanocompuestos  $NC_{UDA}$ ,  $NC_{DDA}$ ,  $NC_{TDA}$  y  $NC_{ODA}$  (ver fig. 4.36 y 4.37); ya que en estos materiales nanoestructurados se observa una misma fractura de tipo escamas, que a su vez son regiones superficiales pequeñas y lisas. Este tipo de morfología superficial encontrada en las fracturas, fue la única que presentó una compatibilización alta hasta llegar a compararse con una miscibilidad de fases. Mientras que una fractura tipo escama más pronunciada y extensa, conteniendo una morfología de crateres y domos pierde estas características.

### **b. Microscopía electrónica de transmisión**

La caracterización de las distintas muestras por microscopía electrónica de transmisión, es importante, en los nanocompuestos, ya que nos provee de información precisa acerca de la dispersión de las estructuras nanométricas de la arcilla en la parte interna de la matriz.

A diferencia del estudio de caracterización realizada en la microscopía electrónica de barrido, en la microscopía electrónica de transmisión el proceso de preparación de cada una de las muestras es más tardado y laborioso, por lo que el estudio se redujo a solo dos muestras.

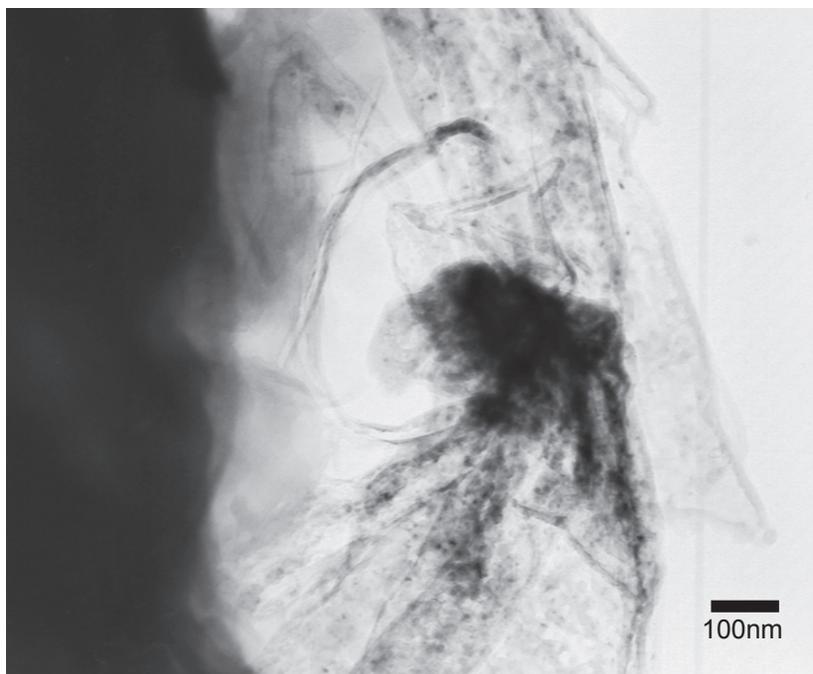
En este caso se usaron las muestras  $NC_{AHS-7}$  y  $NC_{DAD-7}$  (ver fig. 4.39 y 4.40 respectivamente), que resultaron interfacialmente muy parecidas. Lo primero que se puede observar es un contraste de las fases entre el hule natural y el hule nitrilo, siendo la fase de mayor contraste la correspondiente al hule nitrilo (ligeramente opaca), y la fase de menor contraste la correspondiente al hule natural (ligeramente translúcida).



**Figura 4.39.** Imagen de la muestra  $NC_{AHS-7}$  obtenida por microscopía electrónica de transmisión, a una magnificación de  $\times 15k$ . La parte clara corresponde a la fase del hule natural, mientras que la parte opaca corresponde a la fase del hule nitrilo. Los cúmulos oscuros en la fase del hule natural corresponden a las partículas de óxido de zinc dispersas en esa fase.

Los cúmulos de alta intensidad de contraste se deben al óxido de zinc en la fase del hule natural, ya que, en este caso el haz de electrones no tienen la energía necesaria para atravesarlos y por lo tanto son en su mayoría bloqueados o absorbidos.

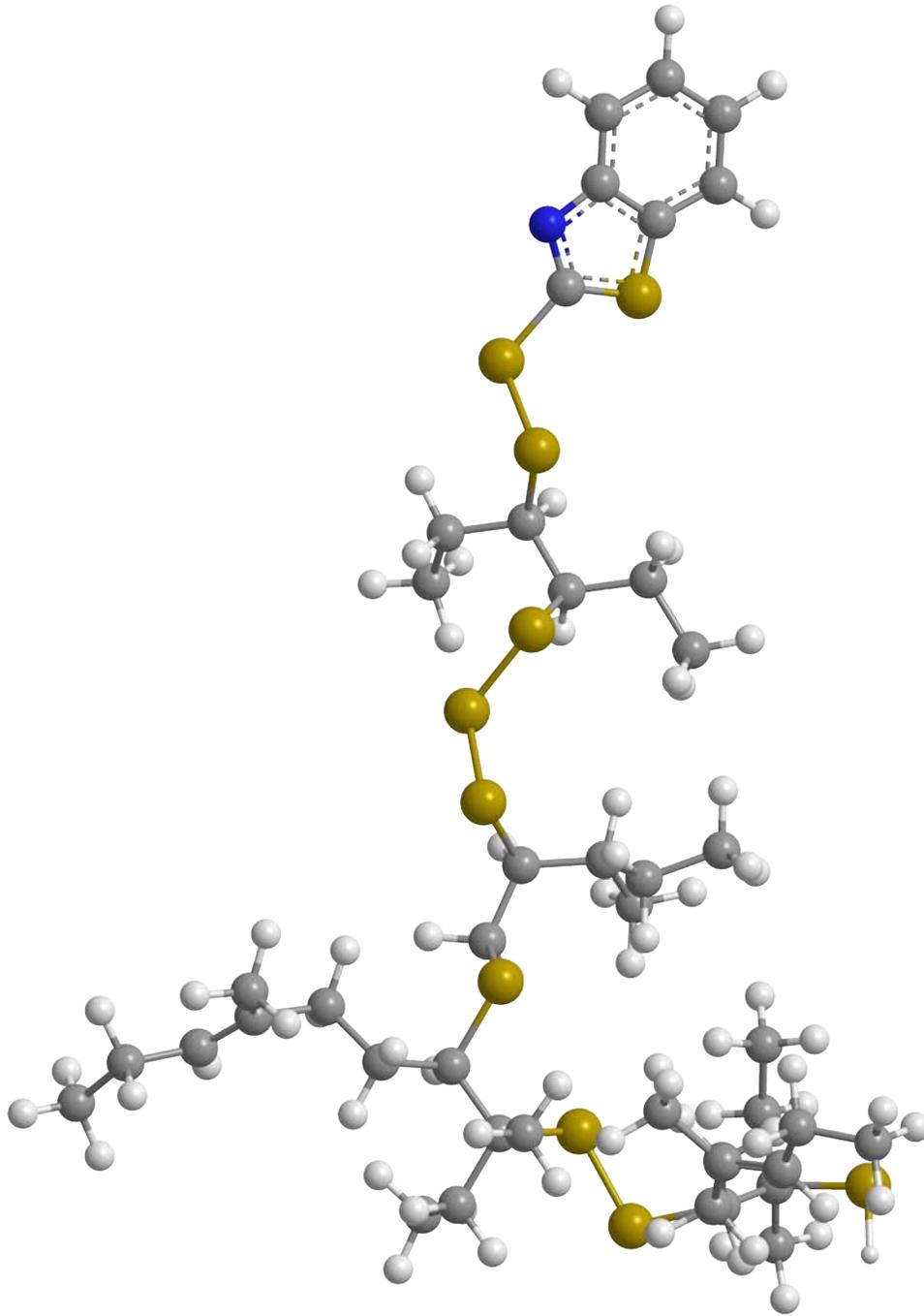
Otra de las estructuras que se puede visualizar fácilmente son las estructuras filiformes, que se aprecian en la fase del hule nitrilo [28], pero que se acumulan particularmente en la región próxima a la interface entre el hule nitrilo y el hule natural.



**Figura 4.40.** Imagen de la muestra  $NC_{DAD-7}$  obtenida por microscopía electrónica de transmisión, a una magnificación de  $\times 75k$ . La parte clara corresponde a la fase del hule natural, mientras que la parte opaca corresponde a la fase del hule nitrilo. Los puntos totalmente oscuros en la fase del hule hule natural corresponden a las partículas de óxido de zinc dispersas en esa fase, mientras que las estructuras filiformes corresponden a la arcilla dispersa en ambas fases.

El estudio de caracterización de las muestras  $NC_{AHS-7}$  y  $NC_{DAD-7}$  resultó ser muy importante, ya que demostró que existen estructuras por parte de arcillas modificadas con el aminoácido comercial Amisoft® HS-11P(F) y la 1,10-diaminodecano exfoliadas e intercaladas, confirmando lo que se observó en la difracción de rayos X. También se logró comprender el proceso de compatibilidad de una mezcla inmiscible: entre mejor sea la dispersión de las arcillas dentro de estos dominios, será mejor la compatibilidad de las fases y así también mejores propiedades mecánicas.

A lo que nos referimos, es al proceso de adhesión entre las fases hule natural-arcilla y arcilla-hule nitrilo, ya que como se puede observar en las figuras 4.39 y 4.40, éstas casi no presentan una fase hule natural-arcilla, debido probablemente a la poca o nula interacción entre los acoplantes de la arcilla con las cadenas poliméricas del hule natural, resultando así también en una interacción pobre con el hule nitrilo; mejorando así, únicamente las características del dominio de la fase hule nitrilo.



## 5. Conclusiones

---

*"La Naturaleza, esa madre cruel, rechaza a sus hijos desnaturalizados, arroja de su seno a los espías curiosos que con mano temblorosa pretenden levantar sus velos; les entrega un juguete precioso y cautivador para, luego, volver contra ellos su propia fuerza destructora."*

*El huésped siniestro, E. T. A. Hoffmann*

---

## 5.1. Conclusiones

En general, se logró con éxito la síntesis y la caracterización de los distintos materiales poliméricos nanocompuestos que se obtuvieron en el presente trabajo experimental, a partir de una mezcla de dos elastómeros inmiscibles, al ser dispersadas distintas arcillas en disolución y luego vulcanizadas en un proceso mixto de curado.

Las propiedades mecánicas en la mezcla hule natural/hule nitrilo ( $C_R$ ) fueron parecidas a las que presenta el hule nitrilo puro.

Las arcillas modificadas orgánicamente que se usaron, fueron preparadas exitosamente por medio de una reacción de intercambio iónico. Para ello se usó una serie de aminas alifáticas, una diamina y un amidoácido como agentes modificadores. Al llevarse a cabo la dispersión de las distintas arcillas en la disolución de la mezcla de polímeros, estas propiedades mejoran drásticamente.

En particular, las propiedades mecánicas observadas en las muestras que se prepararon con la arcilla  $Na^+$ -MMT ( $NC_{MMT}$ ) fueron buenas. Así también se observó una clara separación de los dominios de las distintas fases en las imágenes que se obtuvieron por microscopía electrónica de barrido, éstas se derivan a la poca afinidad superficial de adhesión que presenta esta arcilla de naturaleza inorgánica al carecer de un compatibilizante orgánico.

Las propiedades mecánicas en la mayoría de los nanocompuestos poliméricos formulados con las distintas arcillas modificadas de las aminas alifáticas fueron más notables; ya que, tanto las muestras preparadas con las arcillas  $UDA^+$ -MMT y  $ODA^+$ -MMT resultaron ser muy buenas, mientras que las muestras preparadas con las arcillas  $DDA^+$ -MMT y  $TDA^+$ -MMT resultaron ser excelentes y hasta superiores al compararse con la muestra base ( $C_R$ ). Asimismo, la morfología que se observó en cada uno de estos materiales poliméricos nanocompuestos fueron muy parecidos; ya que presentaron una estructura composicional homogénea conformada por microdominios en la fase dispersa (NR) dentro de la fase continua (NBR) en la mezcla inmisible.

Con respecto a las propiedades mecánicas de las muestras formuladas con la arcilla  $DAD^{2+}$ -MMT y  $AHS^+$ -MMT, sus comportamientos fueron regulares si se comparan con el compuesto polimérico base, pero muy deficientes si se le comparan con las muestras de las arcillas modificadas con las distintas aminas alifáticas, ya que además sus propiedades están por debajo de las que presentaron los nanocompuestos preparados con la arcilla  $Na^+$ -MMT. Esto debido, principalmente, a las fuertes interacciones electrostáticas de la diamina sobre la superficie laminar de las galerías de la arcilla.

Su morfología superficial es muy parecida a la que tiene las muestras  $NC_{MMT}$ , esto debido a la poca o nula interacción de los acoplantes con la matriz polimérica. Un factor que se observó y que es sobresaliente de las muestras preparadas con la arcilla AHS<sup>+</sup>-MMT, fue la presencia de un punto de cedencia en las curvas de esfuerzo-deformación; lo que resulta en un cambio de fluencia en este material polimérico nanocompuesto.

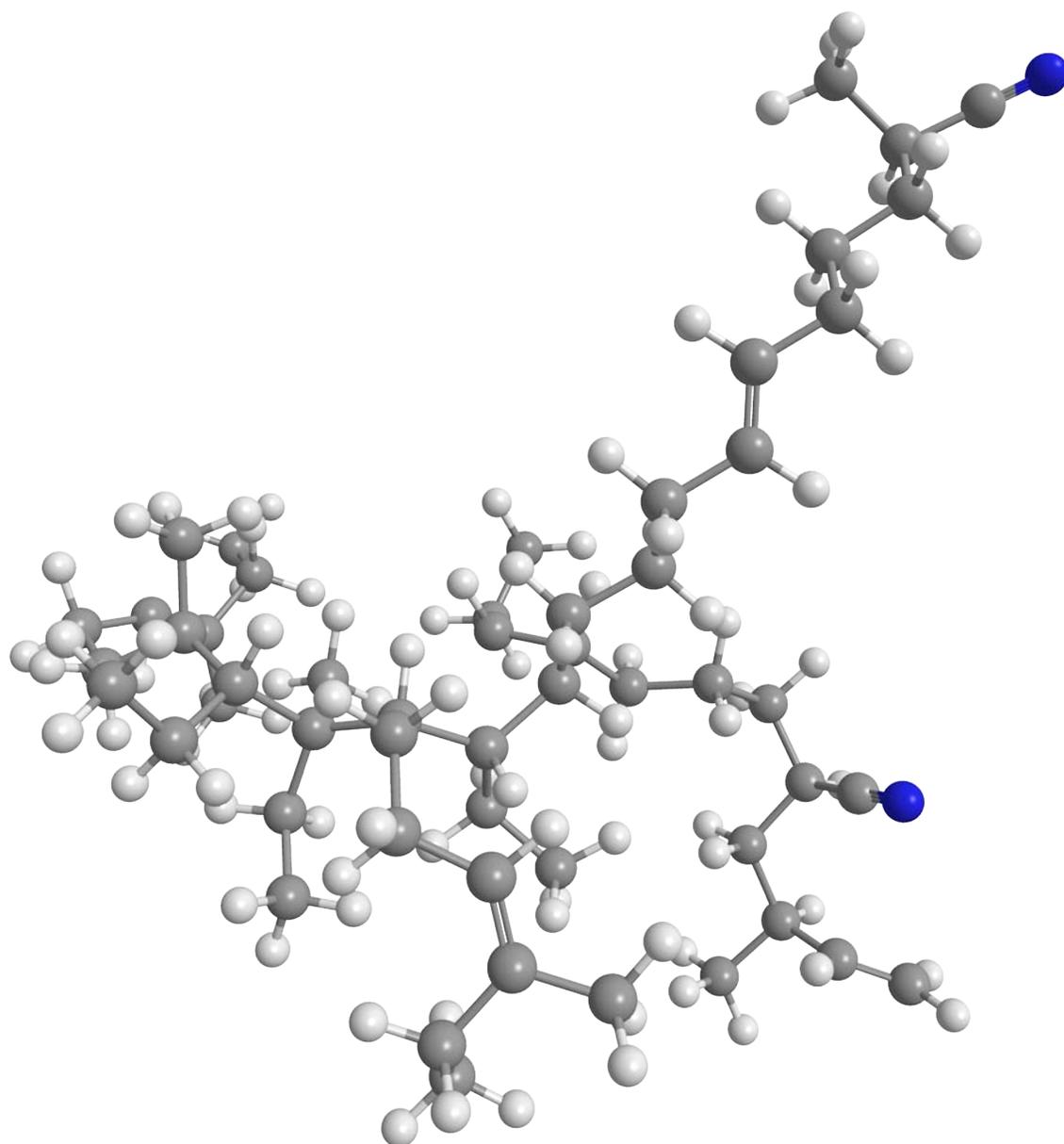
Las imágenes obtenidas en la microscopía electrónica de barrido se logró observar el efecto compatibilizante de las arcillas sobre los dominios de las fases de la matriz polimérica.

Por los resultados mostrados en la difracción de rayos X, la espectroscopia de infrarrojo, la calorimetría diferencial de barrido, y del análisis termogravimétrico de las distintas arcillas, se comprobó la incorporación de los agentes intercalantes dentro de la estructura de la arcilla. En la difracción de rayos X, se llegó a observar que el grado de expansión del espacio interlamina de la montmorillonita fue incrementándose en proporción a la longitud de la cadena alifática de los agentes intercalantes.

En las propiedades reológicas de los nanocompuestos que se estudiaron, se observó que el tiempo óptimo de vulcanización era variable, además de poderse ver dos tiempos de gelación.

De las propiedades térmicas estudiadas en la caracterización de los nanocompuestos por medio de calorimetría de barrido diferencial y del análisis termogravimétrico, se observó que hay un nulo incremento de la resistencia térmica. Asimismo, se logró calcular las transiciones dinámicas, así como la histéresis de los distintos nanocompuestos por medio del análisis mecánico dinámico.

En las imágenes obtenidas en la microscopía electrónica de transmisión, se logró observar, que la mayor parte de las arcillas modificadas se dispersaron en la fase del hule nitrilo, debido al carácter polar de este hule. También se observó una acumulación de las estructuras laminares en la frontera con la fase no-polar del hule natural.



## 6. Referencias

---

*"Ningún ser puede amarme, porque nada hay en mí de simpático ni de dulce.  
El corazón de agata, E. T. A. Hoffmann"*

*Clemencia, I. M. Altamirano*

---

## 6.1. Referencias de la introducción

1. W. Hofmann, "Rubber technology handbook". Haser/Gardner Publications, Inc. Cincinnati, U.S.A. 1994.
2. C. A. Harper, "Handbook of plastics and elastomers". McGraw-Hill, Inc. New York, U.S.A. 1975.
3. A. Fakhru'l-Razi, M. A. Atieh, N. Girun, T. G. Chisah, M. El-Sadig, y D. R. A. Biak, "Effect of multi-wall carbon nanotubes on the mechanical properties of natural rubber". *Composite Structures*, 75 (2006) 496-500.
4. C. Kato, "Complexes of clay and organic polymers". *Kobunshi Kagaku (高分子化学)* 19, 222 (1970) 758-764.
5. S. Fujiwara y T. Sakamoto (1976). Japanese Pat. JP-A-51-109998
6. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, "Synthesis of nylon 6-clay hybrid by montmorillonite intercalated with  $\epsilon$ -caprolactam". *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 31, 4 (1993) 983-986.
7. A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, "Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for  $\omega$ -amino acids by  $\epsilon$ -caprolactam". *Journal of Materials Research* 8, 5 (1993) 1174-1178.
8. A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, y O. Kamigaito, "Synthesis of nylon 6-clay hybrid" *Journal of Material Research* 8, 5 (1993) 1179-1184.
9. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, "Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid". *Journal of Materials Research* 8, 5 (1993) 1185-1189.
10. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, "Sorption of water in nylon 6-clay hybrid". *Journal of Applied Polymer Science* 49 (1993) 1259-1264.
11. P. B. Messersmith, E. P. Giannelis, "Synthesis and barrier properties of poly( $\epsilon$ -caprolactone)-layered silicate nanocomposites". *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 33 (1995) 1047-1057.
12. A. L. G. Saad, S. El-Sabbagh, "Compatibility studies on some polymer blend systems by electrical and mechanical techniques ". *Journal of Applied Polymer Science* 79 (2001) 60-71.

13. Goodyear® Tire & Rubber Corporation - Goodyear history. Disponible en: [http://www.goodyear.com/corporate/history/history\\_story.html](http://www.goodyear.com/corporate/history/history_story.html) (2010, octubre.)
14. J. Zhao, G. Ghebremeskel, J. Peasley, "SBR/PVC Blends with NBR as a Compatibilizer". *Kautschuk Gummi Kuntstoffe* 54 (2001) 223-228.
15. K. Habeeb Rahiman, G. Unnikrishnan, A. Sujith, C. K. Radhakrishnan, "Cure characteristics and mechanical properties of styrene-butadiene rubber/acrylonitrile butadiene rubber". *Materials Letters* 59 (2005) 633-639.
16. L. Ibarra, A. Marcos-Fernandez, M. Alzorritz, "Mechanistic approach to the curing of carboxylated nitrile rubber (XNBR) by zinc peroxide/zinc oxide". *Polymer* 43 (2002) 1649-1655.

## 6.2. Referencias de los antecedentes

1. T. J. Pinnavaia y G.W. Beall, "Polymer-clay nanocomposites". John Wiley & Sons, Ltd. West Sussex, England. 2000.
2. P. C. LeBaron, Zhen Wang, y T. J. Pinnavaia, "Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview". *Applied Clay Science* 15 (1999) 11-19.
3. E. P. Giannelis, R. Krishnamoorti, y E. Manias, "Polymer-silicate nanocomposites: model systems for confined polymers and polymer brushes". *Advances in Polymer Science* 138 (1999) 107-147.
4. A. Usuki, N. Hasegawa, y M. Kato, "Polymer-clay nanocomposites". *Advanced Polymer Science* 179 (2005) 135-195.
5. A. Okada y A. Usuki, "Twenty years of polymer-clay nanocomposites". *Macromolecular Materials and Engineering* 291 (2006) 1449-1476.
6. F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto, y R. E. Gorga, "Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview (Review article)". *Journal of Composite Materials* 40 (2004) 1511-1575.
7. J. E. Mark, B. Erman, y F. R. Eirich, "Science and Technology of Rubber" (3<sup>rd</sup> Ed.). Elsevier Academic Press. California, USA. 2005 pp. 1-26.
8. Mark, op cit. pp. 401-454.

9. S. H. El-Sabbagh y A. A. Yehia, "Detection of crosslink density by different methods for natural rubber blended with SBR and NBR". *Egyptian Journal of Solids* 30 (2007) 157-173.
10. D. Roylance, "Atomistic basis of elasticity". Department of Materials Science and Engineering, MIT. January 27, 2000.
11. Joseph Thomas South. "Mechanical properties and durability of natural rubber compounds and composites". Doctor of Philosophy in Materials Engineering Science, Dr. Kenneth L. Reifsnider (Chair). Virginia Polytechnic Institute, Blacksburg, Virginia. December 14, 2001.
12. Werner Hofmann (Traducido por R. Bauer y E. A. Meinecke), "Rubber technology handbook". Hanser/Gardner Publications, Inc. Cincinnati, USA. 1994 pp. 20-31.
13. Hofmann, op cit. pp. 67-78.
14. A. K. Bhowmick y H. L. Stephens, "Handbook of Elastomers" (Sachio Hayashi, "Nitrile and Hydrogenated Nitrile Rubber", Chapter 32, 2<sup>nd</sup> Ed.). Marcel Dekker, Inc. New York, USA. pp. 785-815.
15. U. Hofmann, K. Endell, y D. Wilm. "Röntgenographische und kolloidchemische untersuchungen über" Ton. *Angewandte Chemie* 47 (1934) 539-547.
16. C. H. Edelman, y J. C. Favejee. "On the crystal structure of montmorillonite and halloysite". *Zeitschrift für kristallographie* 102 (1940) 417-431.
17. Eduardo Besoain. "Mineralogía de arcillas de suelos". Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. San José, Costa Rica. 1985. pp. 384-399.
18. F. Wypych y K. G. Satyanarayama, "Clay Surfaces: Fundamentals and Applications". Elsevier Academic Press, Ltd. Oxford, U. K. 2004. pp. 1-56, 118-152, 321-344, 459-495.
19. Hendrick van Olphen, "An introduction to clay colloid chemistry, for clay technologists, geologists, and soil scientists". Interscience Publishers. New York, USA. 1963. pp. 59-88.
20. Mineralogy database - Montmorillonite mineral data. Disponible en: <http://webmineral.com/data/Montmorillonite.shtml> (2010, octubre.)
21. Mindat.org - Montmorillonite mineral data. Disponible en: <http://www.mindat.org/min-2821.html> (2010, octubre.)

22. Handbook of mineralogy database by Mineralogical Society of America - Montmorillonite mineral data. Disponible en: <http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/montmorillonite.pdf> (2010, octubre.)
23. Nanocor®, Inc. - Polymer grade montmorillonites G105 TDS. Disponible en: [http://www.nanocor.com/tech\\_sheets/G105.pdf](http://www.nanocor.com/tech_sheets/G105.pdf) (2010, octubre.)
24. Mark, op cit. pp. 497-528.
25. Hofmann, op cit. 230-239, 256-260.
26. Nicholas P. Cheremisinoff. "Elastomer Technology Handbook". CRC Press, Inc. New Jersey, USA. 1993. 476-493, 495-518.
27. J. Fossey, D. Lefort, y J. Sorba, "Free Radicals in Organic Chemistry". John Wiley & Sons y Masson. Paris, Francia. 1995.
28. C.S. Sheppard, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering" (Peroxy Compounds, Vol. II, 2<sup>nd</sup> Ed.), John Wiley & Sons, Inc., 1988, pp. 1-21.
29. Geert Heideman, "Reduced zinc oxide levels in sulphur vulcanization of rubber compounds: Mechanistic aspects of the role of activators and multifunctional additives". ter verkrijging van de graad van doctor, Dr. F. A. van Vught (rector magnificus). Universiteit Twente, Enschede, Nederland. 15 oktober 2004.
30. G. Heideman, J. W. M. Noordermeer, y R. N. Data, "Zinc loaded clay as activator in sulfur vulcanization: a new route for zinc oxide reduction in rubber compounds". Rubber Chemistry and Technology 77 (2004) 336-355.
31. Mark, op cit. pp. 321-366.
32. J. A. de Saja Saez, M. A. Rodriguez Perez, y M. L. Rodriguez Mendez, "Materiales: Estructura, propiedades y aplicaciones". International Thompson, Publishers. Madrid, España. 2005.
33. Facultad de Ciencias, U.N.A.M. - Espectroscopía infrarroja y raman. Disponible en: <http://sistemas.fciencias.unam.mx/~fam/EsRaman.pdf> (2010, octubre.)
34. Facultad de Ciencias, U.N.A.M. - Espectroscopía infrarroja. Disponible en: <http://sistemas.fciencias.unam.mx/~fam/Infrarroja.pdf> (2010, octubre.)

35. Department of earth & planetary sciences, U.N.M. - Introduction to X-ray powder diffraction. Disponible en: <http://epswww.unm.edu/xrd/xrdclass/01-XRD-Intro.pdf> (2010, octubre.)
36. Department of earth & planetary sciences, U.N.M. - Basics of X-ray diffraction. Disponible en: <http://epswww.unm.edu/xrd/xrdbasics.pdf> (2010, octubre.)
37. Mark, op cit. pp. 237-283.
38. Paul Gabbot, "Principles and Applications of Thermal Analysis". Blackwell Publishing, Ltd. Singapore. 2008.
39. Mark, op cit. pp. 183-236.
40. de Saja Saéz, op cit. pp. 172-173, 187-195.
41. Mark, op cit. pp. 555-617.
42. Wikipedia®. Disponible en: <http://en.wikipedia.org> (2010, octubre.)

### 6.3. Referencias de la metodología experimental

1. Zeon Chemicals®, L.P. - Nipol® NBR. Disponible en: <http://www.zeonchemicals.com/nbr-nipol.aspx> (2010, octubre.)
2. Suministro de Especialidades, S.A. de C.V.. Disponible en: <http://www.suministro.com.mx/> (2010, octubre.)
3. Lipo Chemicals®, Inc.. Disponible en: <http://www.lipoquimia.com.mx/> (2010, octubre.)
4. Sigma-Aldrich® Co.. Disponible en: <http://www.sigmaaldrich.com/> (2010, octubre.)
5. Nanocor®, Inc. - Polymer grade montmorillonites G105 TDS. Disponible en: [http://www.nanocor.com/tech\\_sheets/G105.pdf](http://www.nanocor.com/tech_sheets/G105.pdf) (2010, octubre.)
6. Manual de Thermo Fisher Scientific®, Inc. - Thermo Scientific Nicolet™ 6700 FT-IR Spectrometer. Disponible en: <http://www.thermoscientific.com/wps/portal/ts/products/detail?productId=11961710&groupType=PRODUCT&searchType=0> (2010, octubre.)
7. TA Instruments® - Manuales de los instrumentos de análisis térmico y reología. Disponible en: <http://www.tainstruments.com/> (2010, octubre.)
8. TA Instruments® - Manual del AR-1000. Disponible en: <http://oliowebser.pa.ibf.cnr.it/web/pdf/15.pdf> (2010, agosto.)

9. Geology department, U.P.R.M. - Manual de operación del Siemens® Diffraktometer D5000. Disponible en: <http://geology.uprm.edu/facilities/xrdforms/SOP-Siemens-XRD-Diffraktometer-D5000.pdf> (2010, octubre.)

#### 6.4. Referencias del análisis de resultados

1. B. Davarcioğlu y E. Çiftçi, "Investigation of central anatolian clays by FTIR spectroscopy". *International Journal of Natural and Engineering Sciences* 3, 3 (2009) 154-161.
2. G. E. Christidis, F. Dellisanti, G. Valdre, y P. Makri, "Structural modifications of smectites mechanically deformed under controlled conditions". *Clay Minerals* 40 (2005) 511-522.
3. T. Kloprogge, "Vibrational Spectroscopy of Layer Silicates and Hydroxides". *CMS Workshop Lectures (The Clay Minerals Society, Aurora, CO.)*, 13 (2005) 125-168.
4. C.T. Johnson, G. Sposito y C. Erikson, "Vibrational probe studies of water interactions with montmorillonite". *Clays and Clay Minerals*, 40 (1992) 722-730.
5. S. Karaborni, B. Smit, W. Heidug, J. Urai y E. van Oort, "The swelling of clays: molecular simulations of the hydration of montmorillonite". *Science*, 271 (1996) 1102-1105.
6. D. R. Katti, y V. Shanmugasundaram, "Effect of controlled swelling on the microstructure of saturated expansive soil". *Can. Geotech. J.*, 38 (2001) 175-182.
7. L. Lerot, y P. F. Low, "Effect of swelling on the infrared absorption spectrum of montmorillonite". *Clays and Clay Minerals*, 24 (1976) 191-199.
8. J. K. Mitchell, "Fundamentals of soil behavior". John Wiley & Sons Inc. New York (1993).
9. J. D. Russel y V. C. Farmer, "Infrared spectroscopic study of the dehydration of montmorillonite and saponite". *Clay Min. Bull.*, 5 (1964) 443-464.
10. N. I. E. Shewring, T. G. J. Jones, G. Maitland y J. Yarwood, "Fourier transform infrared spectroscopic techniques to investigate surface hydration processes on bentonite". *Journal of Colloid and Interface Science*, 176 (1995) 308-317.
11. Base de datos del paquete computacional KnowItAll® Informatics System 8.0 (Academic Edition), BioRad® Laboratories, Inc.. Disponible en: <http://www.knowitall.com/academic/welcome.asp> (2010, octubre.)
12. R. Magaraphan, W. Thajaroen, y R. Lim-Ochakum, "Structure and properties of natural rubber and modified montmorillonite nanocomposites". *Rubber Chemistry and Technology* 76 (2003) 406-418.

13. E. P. Giannelis, R. Krishnamoorti, y E. Manias, "Polymer-silicate nanocomposites: model systems for confined polymers and polymer brushes". *Advances in Polymer Science* 138 (1999) 107-147.
14. P. C. LeBaron, Zhen Wang, y T. J. Pinnavaia, "Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview". *Applied Clay Science* 15 (1999) 11–29.
15. Wei-Gwo Hwang, Kung-Hwa Wei, y Chang-Mou Wu, "Preparation and mechanical properties of nitrile butadiene rubber/silicate nanocomposites". *Polymer* 45 (2004) 5729-5734.
16. M. Arroyo, M. A. López-Manchado, y B. Herrero, "Organo-montmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds". *Polymer* 44 (2003) 2447-2453.
17. L. Ibarra y M. Alzorriz, "Sistemas de vulcanización de cauchos nitrílicos carboxilados (XNBR)". *Técnica* 472 (2001) 10-24.
18. S. H. El-Sabbagh y A. A. Yehia, "Detection of crosslink density by different methods for natural rubber blended with SBR and NBR". *Egyptian Journal of Solids* 30 (2007) 157-173.
19. D. Roylance, "Atomistic basis of elasticity". Department of Materials Science and Engineering, MIT. January 27, 2000.
20. Joseph Thomas South. "Mechanical properties and durability of natural rubber compounds and composites". Doctor of Philosophy in Materials Engineering Science, Dr. Kenneth L. Reifsnider (Chair). Virginia Polytechnic Institute, Blacksburg, Virginia. December 14, 2001.
21. M. A. López-Manchado, B. Herrero y M. Arroyo, "Preparation and characterization of organoclay nanocomposites based on natural rubber". *Polymer International* 52 (2003) 1070-1077.
22. S. Sadhu, y A. K. Bhowmick, "Preparation and properties of nanocomposites based on acrylonitrile-butadiene rubber, styrene-butadiene rubber, and polybutadiene rubber". *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* 42 (2004) 1573-1585.
23. Magaraphan, loc. cit..
24. N. Moonprasith, K. Suchiva, y O. Tongcher. "Blending in latex form of natural rubber and nitrile latices: A preliminary study of morphology and mechanical properties" (PP13). 4<sup>to</sup> Congreso de la MSAT. 31.03/01.04 (2006).

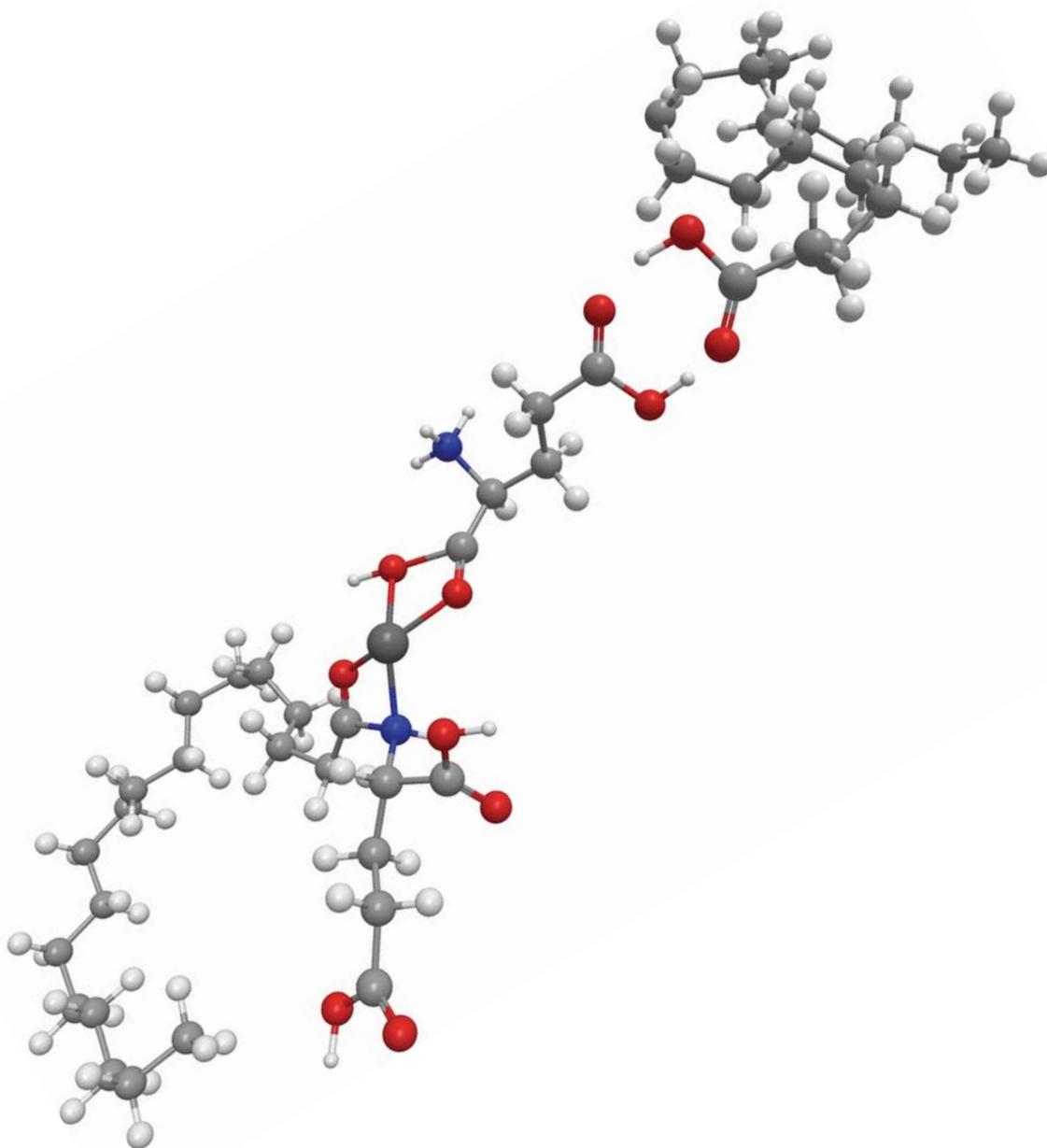
25. R. Alex y C. Nah. "Studies on natural rubber/acrylonitrile butadiene rubber/organoclay nanocomposites" *Plastics, Rubber and Composites* 35 (2006) 219-225.
26. G. Heideman, J. W. M. Noordermeer, y R. N. Data, "Zinc loaded clay as activator in sulfur vulcanization: a new route for zinc oxide reduction in rubber compounds". *Rubber Chemistry and Technology* 77 (2004) 336-355.
27. Moonprasith, loc. cit..
28. L. F. Valadares, C. A. P. Leite, y F. Galembeck, "Preparation of natural rubber-montmorillonite nanocomposite in aqueous medium: evidence for polymer-platelet adhesion". *Polymer* 47 (2006) 672-678.

## 6.5. Referencias de las imágenes

- i. A. Usuki, N. Hasegawa y M. Kato, "Polymer-clay nanocomposites". *Advances in Polymer Science* 179 (2005) 135–195.
- ii. A. N. Gent y A. G. Thomas , "Forms for the stored (strain) energy function for vulcanized rubber". *Journal of Polymer Science* 28 (1958) 625-628.
- iii. Gent, loc. cit..
- iv. W. Hofmann, "Rubber technology handbook". Haser/Gardner Publications, Inc., Cincinnati, U.S.A. 1994.
- v. U. Hofmann, K. Endell y D. Wilm, "Röntgenographische und kolloidchemische untersuchungen über ton". *Angewndte Chemic* 47 (1934) 539-547.
- vi. R. E. Grim, "Applied Clay Mineralogy". McGraw-Hill, New York. 1962. Disponible en: <http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/clays/smc.htm> (2010, octubre.)
- vii. W. A. Deer, R. A. Howie, and J. Zussman, "An introduction to rock-forming minerals". Longman Group Ltd., London, 1975. Disponible en: <http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/clays/smc.htm> (2010, octubre.)
- viii. E. Besoain, "Mineralogía de arcillas de suelos". Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. San José, Costa Rica. 1985 pp. 396.
- ix. Besoain op cit. pp. 398.
- x. J. Morcillo Rubio, "Espectroscopía infrarroja". Serie de química, monografía no. 12, Secretaría General de la OEA, Washington. 1981.

- xi. PerkinElmer® - FT-IR Spectroscopy Technical Note. Disponible en: [http://las.perkinelmer.com/content/technicalinfo/tch\\_ftiratr.pdf](http://las.perkinelmer.com/content/technicalinfo/tch_ftiratr.pdf) (2010, octubre.)
- xii. Facultad de Química, U.H. - Espectroscopía IR. Disponible en: [http://www.fq.uh.cu/dpto/qf/docencia/pregrado/estruc\\_2/ir/descargas/1\\_ir\\_tecnica.pdf](http://www.fq.uh.cu/dpto/qf/docencia/pregrado/estruc_2/ir/descargas/1_ir_tecnica.pdf) (2010, octubre.)
- xiii. Wikipedia - Bragg's law. Disponible en: [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Diffusion\\_rayleigh\\_et\\_diffraction.png](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Diffusion_rayleigh_et_diffraction.png) (2010, octubre.)
- xiv. Wikipedia - Bragg's law. Disponible en: [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Loi\\_de\\_bragg.png](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Loi_de_bragg.png) (2010, octubre.)
- xv. M. Ostrooumov, "Fundamentos de Mineralogía". UMSNH, México. 2006.
- xvi. Geology department, U.P.R.M. - Standard operating procedure for: operating the Siemens® XRD Diffraktometer D5000. Disponible en: <http://geology.uprm.edu/facilities/xrdforms/SOP-Siemens-XRD-Diffraktometer-D5000.pdf> (2010, octubre.)
- xvii. TA Instruments® - Manual del AR-1000. Disponible en: <http://oliowebser.pa.ibf.cnr.it/web/pdf/15.pdf> (2010, agosto.)
- xviii. ASTM® D 2084-95: Standard Test Method for Rubber Property, Vulcanization using oscillating disk cure meter. American Society for Testing and Materials (ASTM®). Philadelphia, USA. Vol. 09.01, 1995. pp. 366.
- xix. J. A. de Saja Sáez, M. A. Rodríguez Pérez, y M. L. Rodríguez Méndez, "Materiales: Estructura, propiedades y aplicaciones". International Thompson, Publishers. Madrid, España. 2005. pp. 170.
- xx. de Saja, op cit. pp. 169.
- xxi. A. Seidel, M. Blickford, J. Bailey, S. Pidgeon, et al., "Characterization and analysis of polymers". John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey. 2008. pp. 834.
- xxii. Seidel, op cit. pp. 847.
- xxiii. de Saja, op cit. pp. 188.
- xxiv. de Saja, op cit. pp. 189.
- xxv. de Saja, op cit. pp. 173.
- xxvi. de Saja, op cit. pp. 191.

- xxvii. Ampliación de Química Inorgánica, U.D.M. - Parte II: Técnicas estructurales, Tema 14. Microscopía electrónica. Disponible en: [http://webdeptos.uma.es/qicm/Doc\\_docencia/Tema14\\_me.pdf](http://webdeptos.uma.es/qicm/Doc_docencia/Tema14_me.pdf) (2010, octubre.)
- xxviii. F. Hochgraf (New Hampshire Materials Laboratory Inc.) - Scanning Electron Microscopes. Disponible en: <http://www.nhml.com/resources/1998/10/1/scanning-electron-microscopes-sem> (2010, octubre.)
- xxix. Wikipedia - Transmission electron microscopy. Disponible en: [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Scheme\\_TEM\\_en.svg](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Scheme_TEM_en.svg) (2010, octubre.)
- xxx. T. J. Pinnavaia y G. W. Beall, "Polymer-clay nanocomposites". John Wiley & Sons, Ltd. West Sussex, England. 2000. pp. 244, 247.



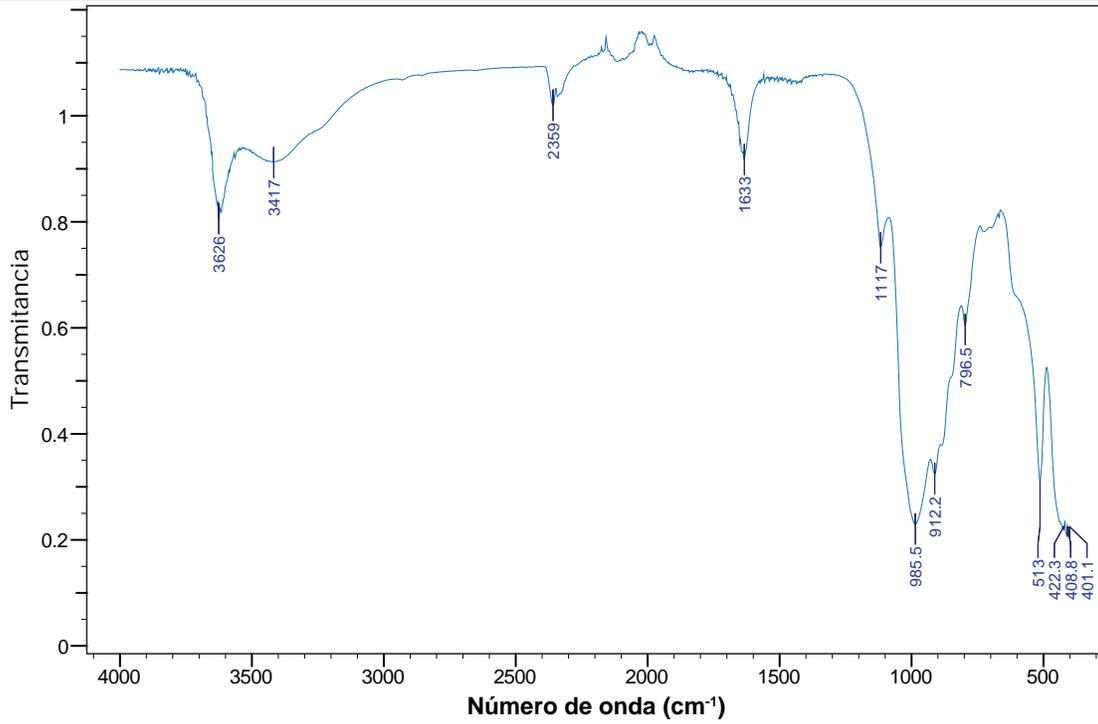
## 7. Anexos

---

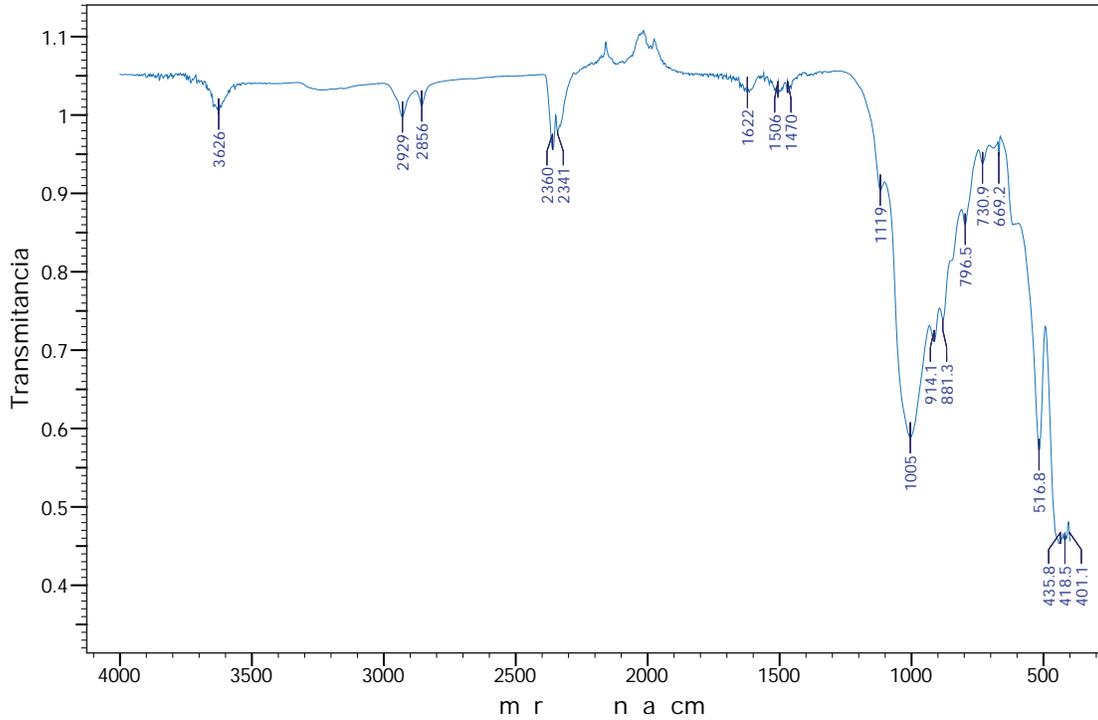
*"Por lo demás, le regalo este escrito que, por razones de mi cargo, me pertenece; sé que no sois escritor, y que por lo tanto no lo publicaréis. El autor de las Fantasías a la manera de Callot lo recompondría meticulosamente a su absurda manera y lo mandaría imprimir inmediatamente, algo que no he de temer por vuestra parte."*

*La iglesia de los jesuitas de G\*\*\*, E. T. A. Hoffmann*

---



**Figura A.1.1.** Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada de la arcilla Na<sup>+</sup>-MMT.



**Figura A.1.2.** Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada de la arcilla UDA<sup>+</sup>-MMT.

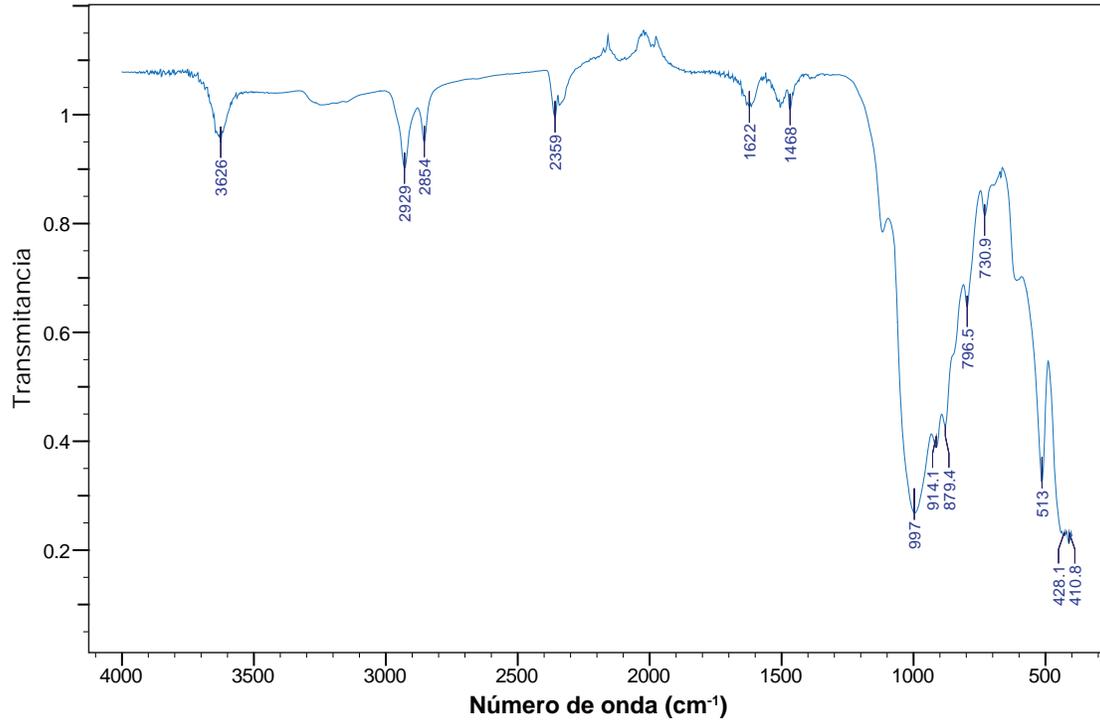


Figura A.1.3. Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada de la arcilla DDA<sup>+</sup>-MMT.

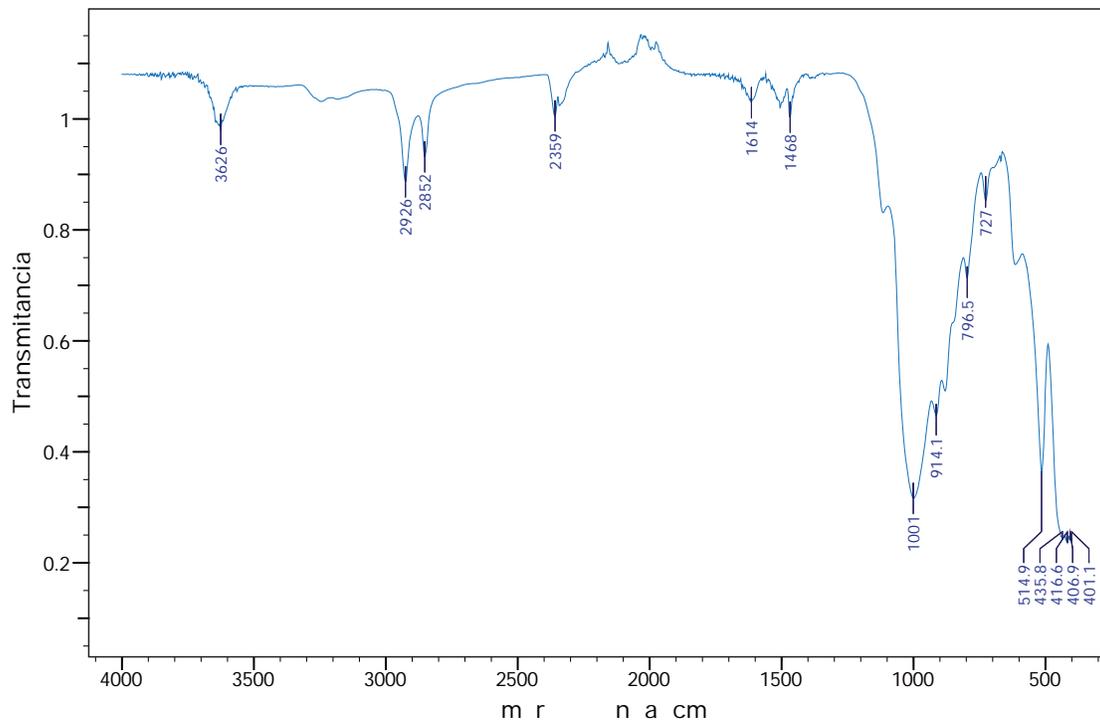
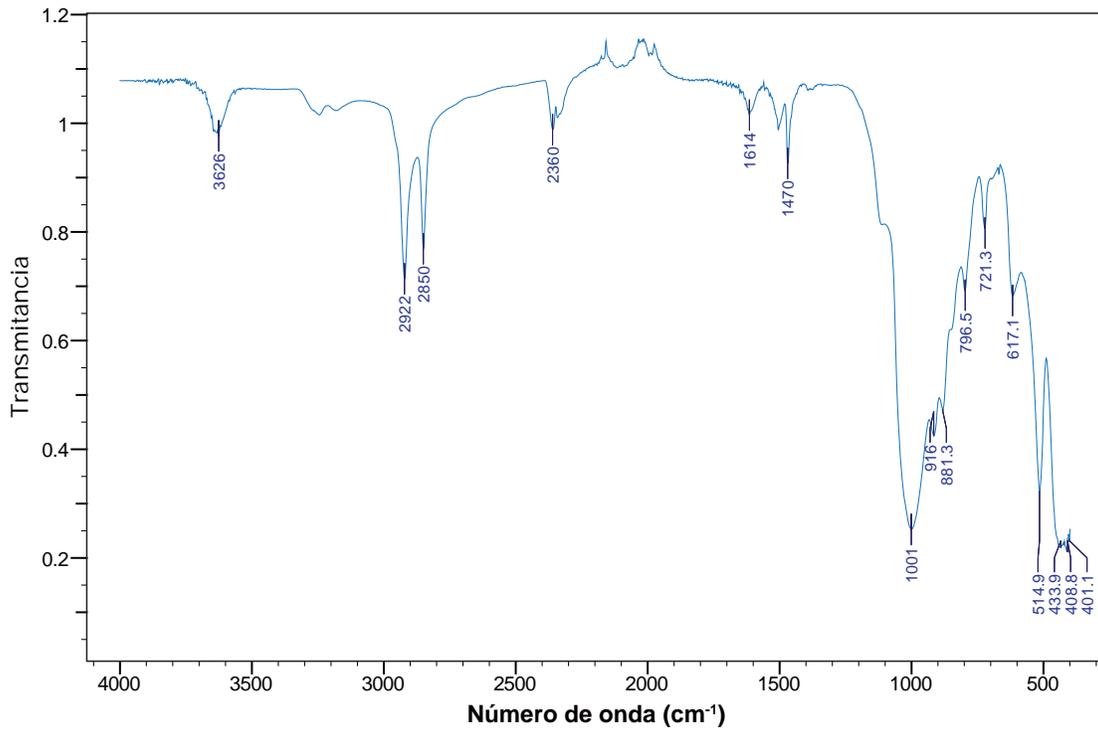
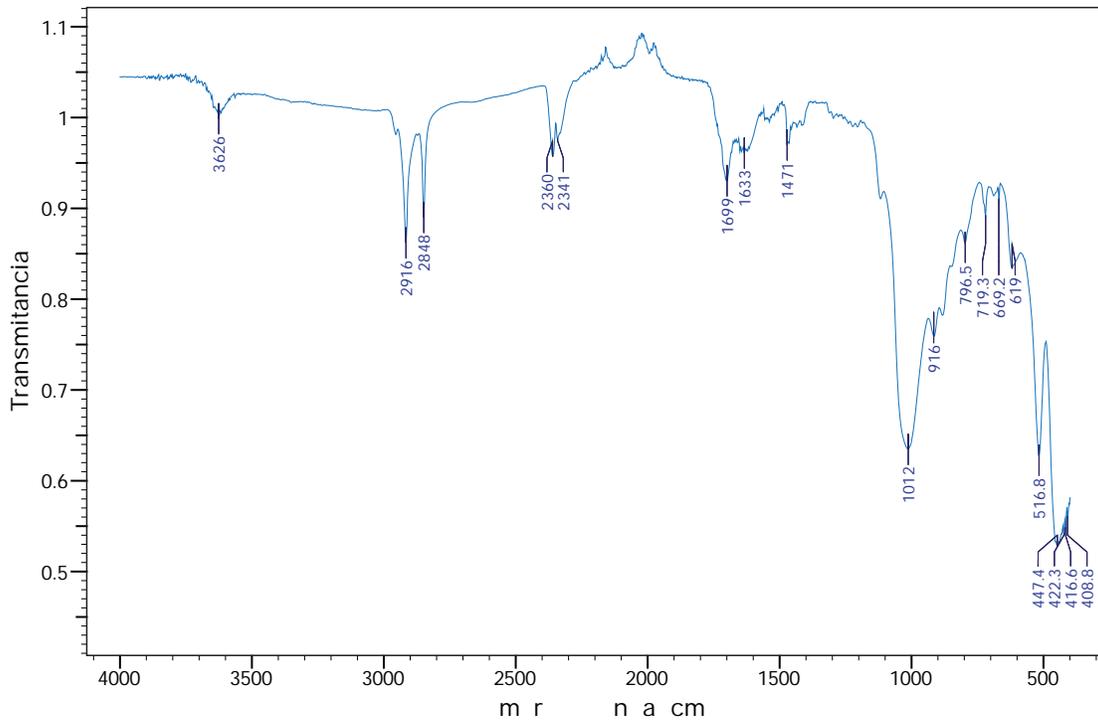


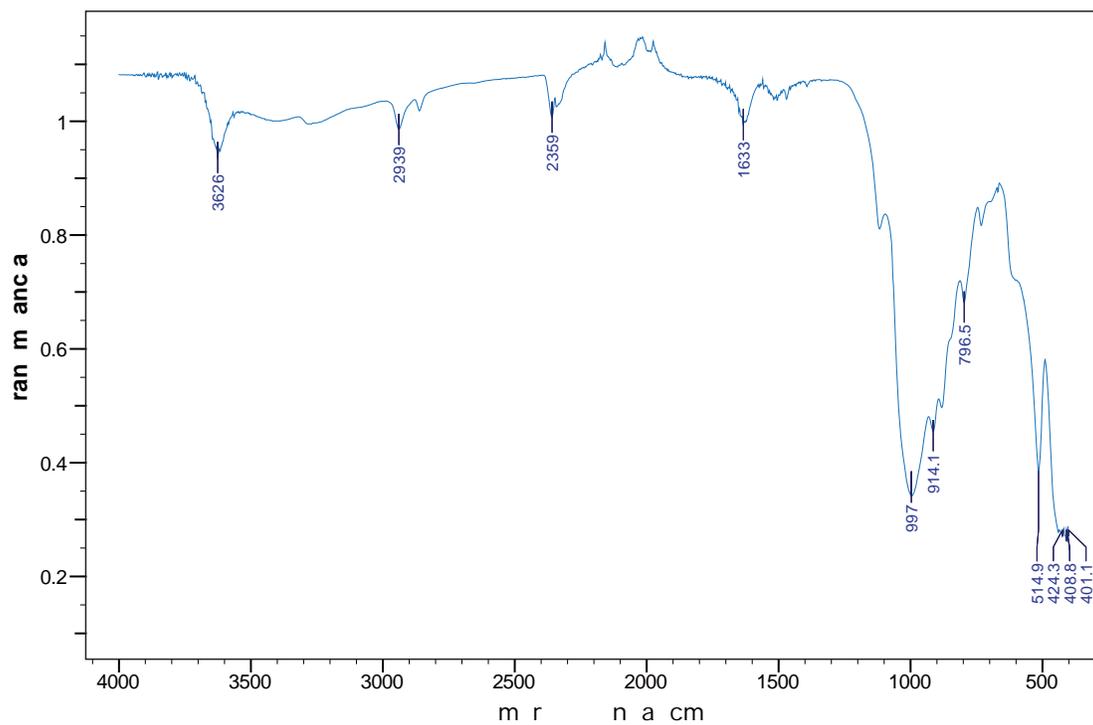
Figura A.1.4. Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada de la arcilla TDA<sup>+</sup>-MMT.



**Figura A.1.5.** Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada de la arcilla ODA<sup>+</sup>-MMT.



**Figura A.1.6.** Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada de la arcilla AHS<sup>+</sup>-MMT.



**Figura A.1.7.** Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada de la arcilla DAD<sup>2+</sup>-MMT.

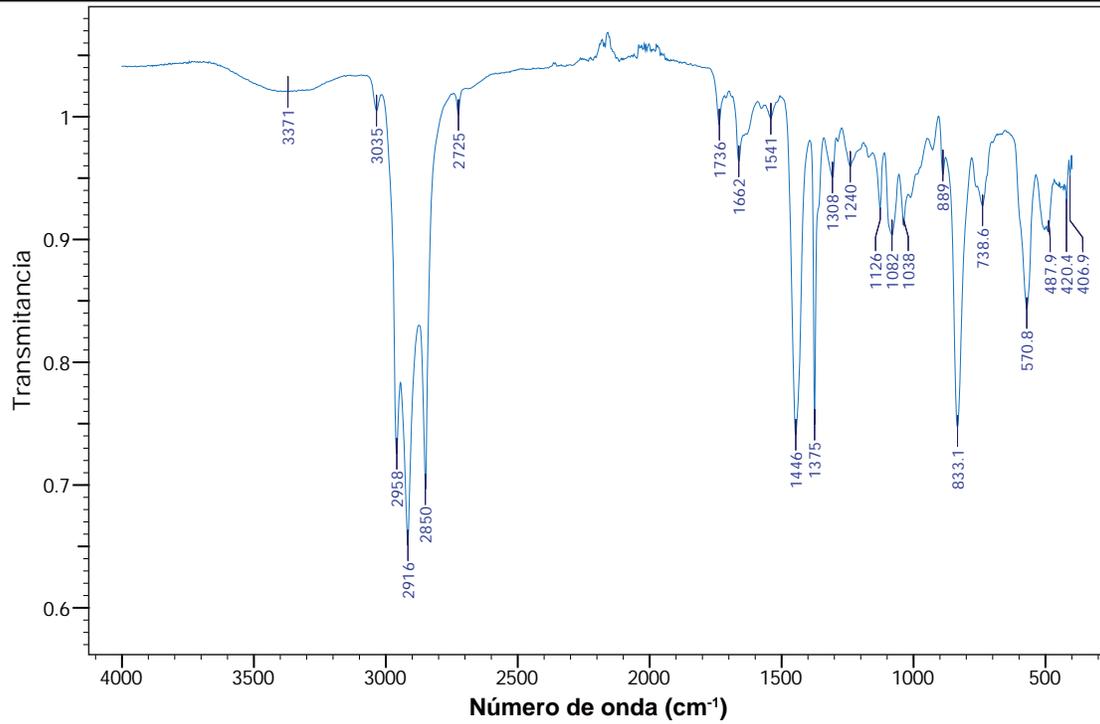


Figura A.2.1. Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada del hule natural.

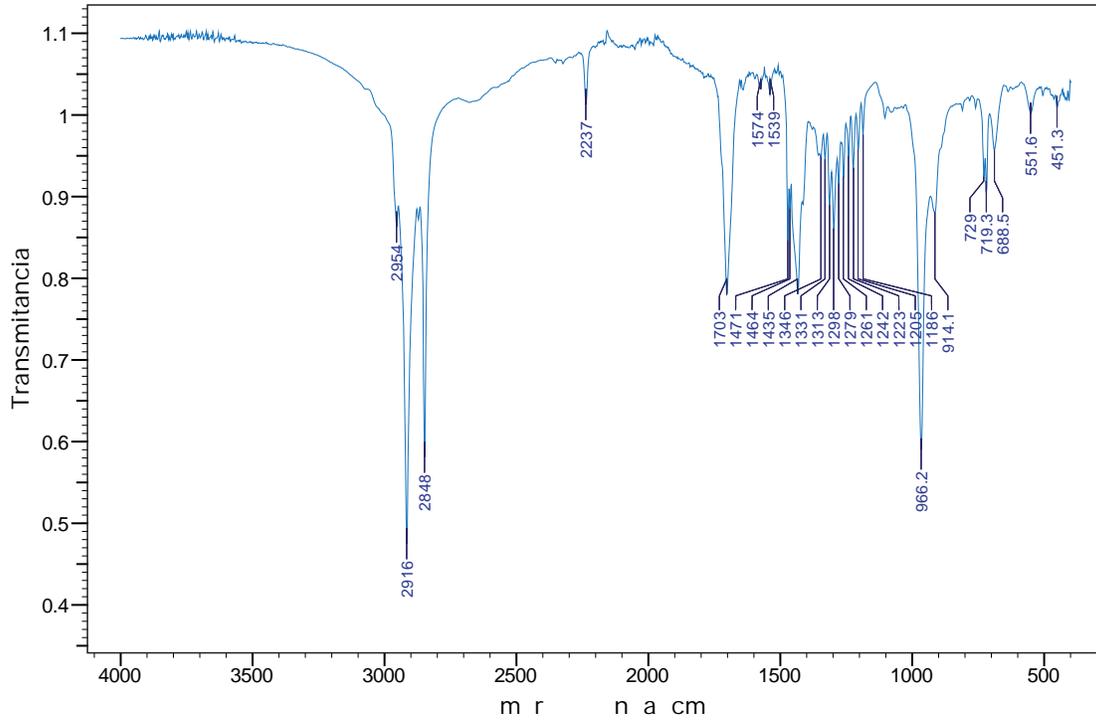
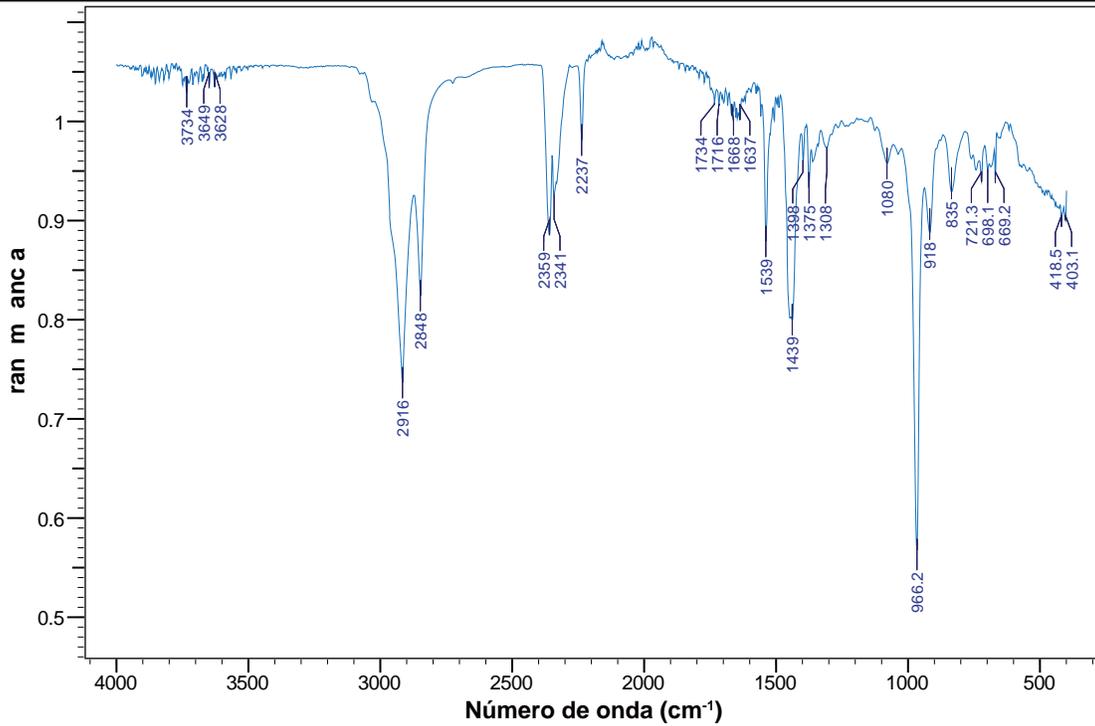
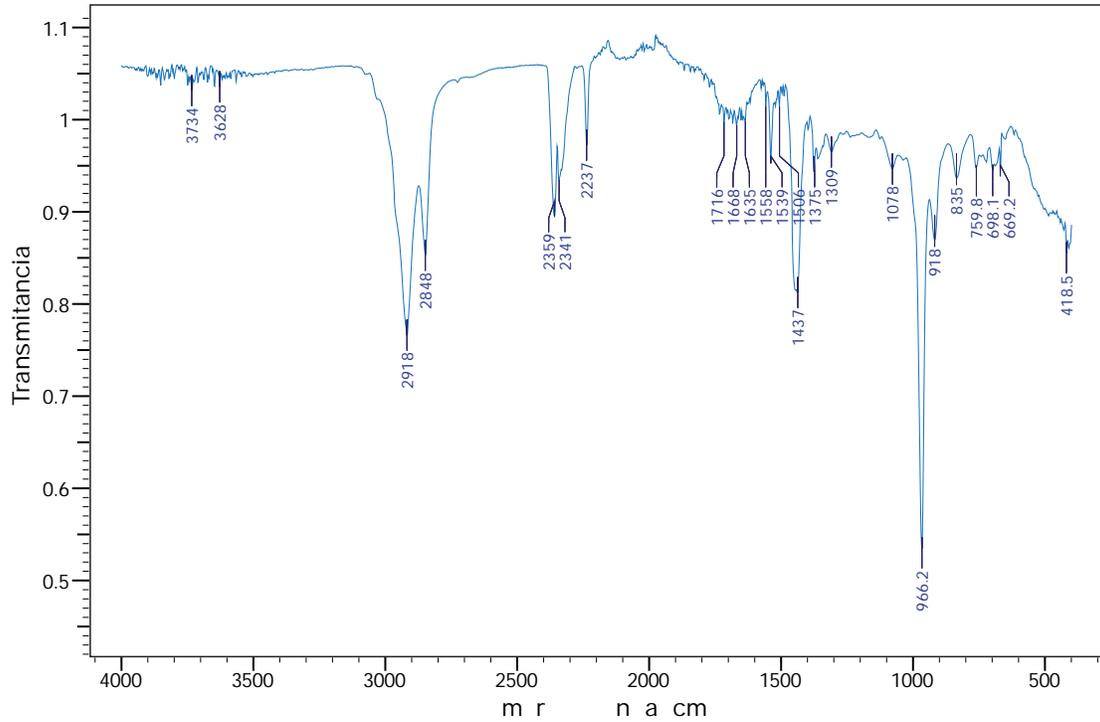


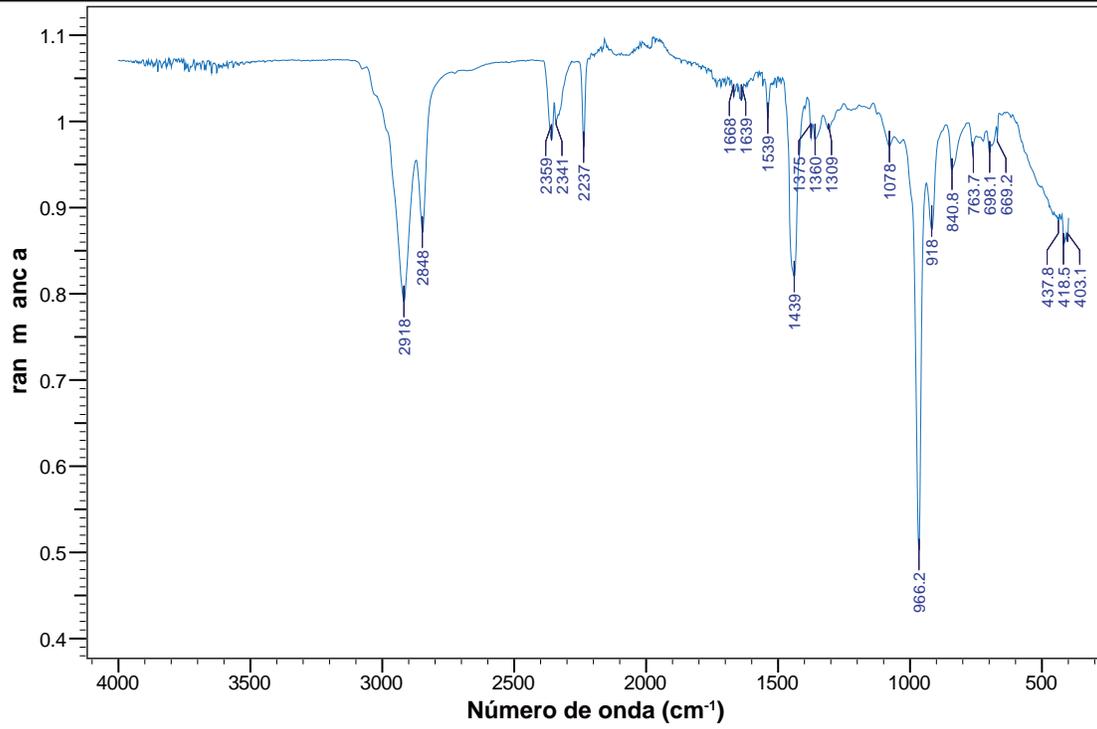
Figura A.2.2. Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada del hule nitrilo.



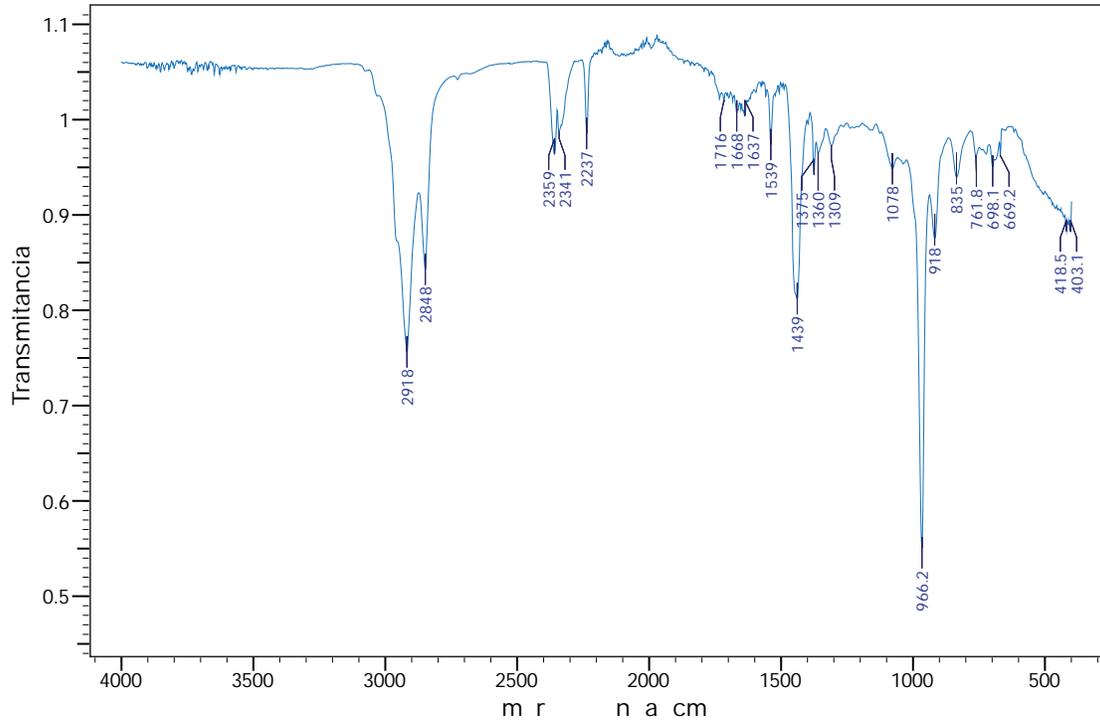
**Figura A.3.1.** Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada de la muestra C<sub>R</sub> cubado parcialmente con peróxido de dicumilo.



**Figura A.3.2.** Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada de la muestra C<sub>R</sub> cubado con peróxido de dicumilo y azufre.

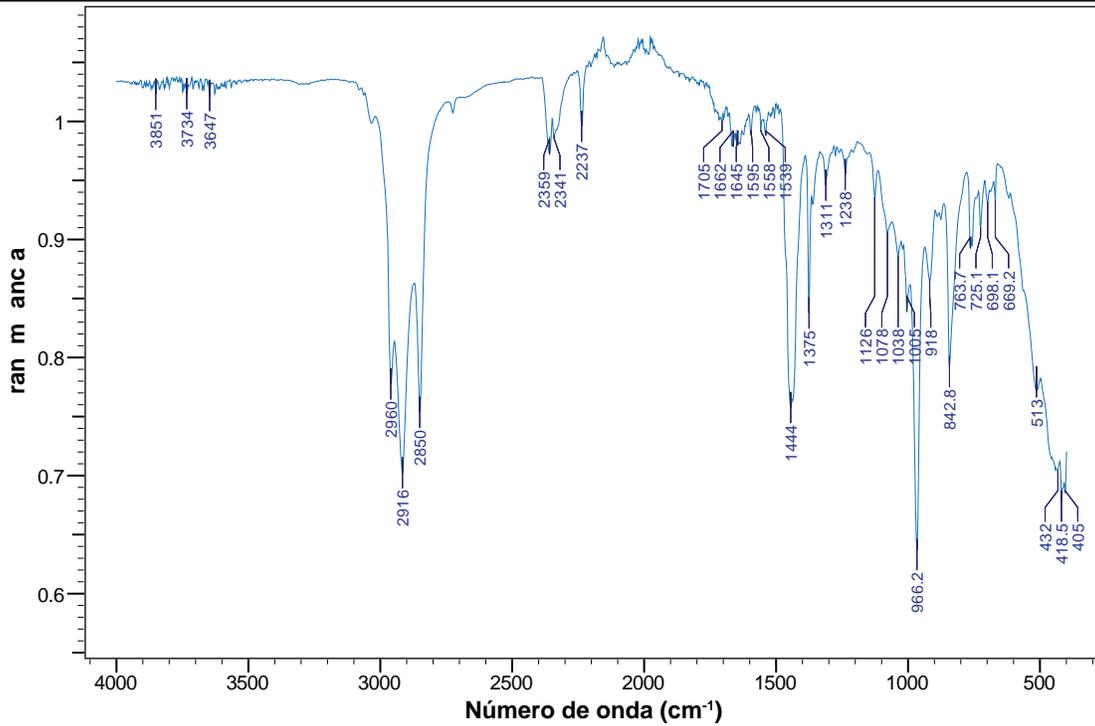


**Figura A.3.3.** Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada de la muestra NC<sub>MMT-3</sub> curado parcialmente con peróxido de dicumilo.

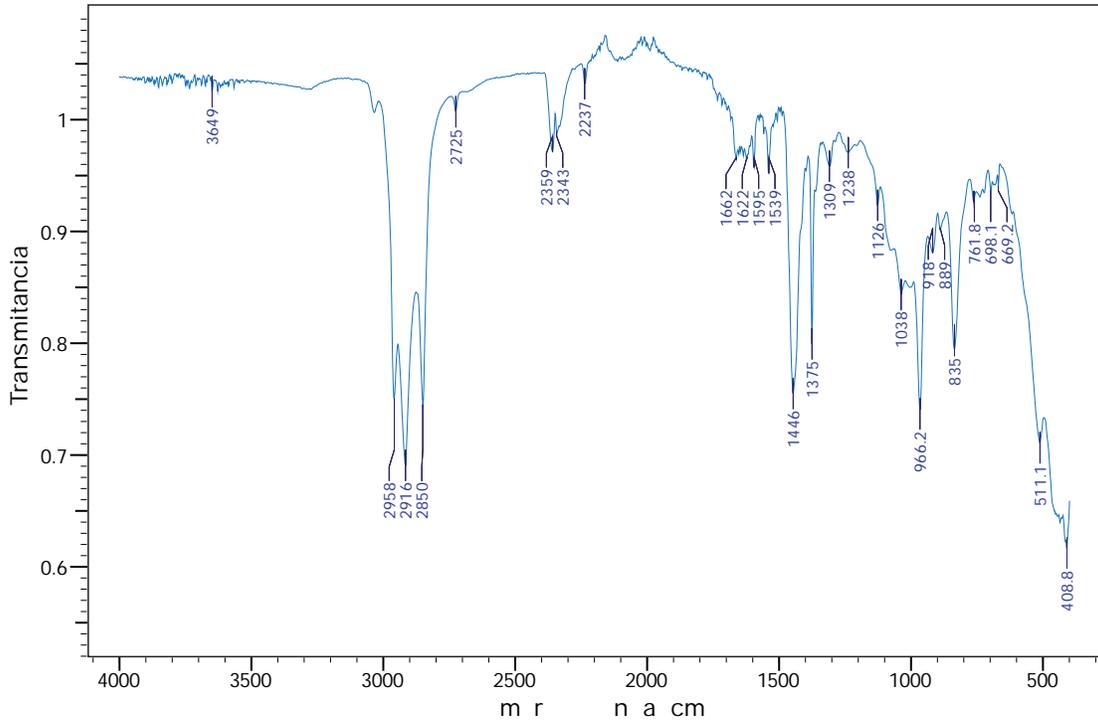


**Figura A.3.4.** Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada de la muestra NC<sub>MMT-3</sub> curado con peróxido de dicumilo y azufre.

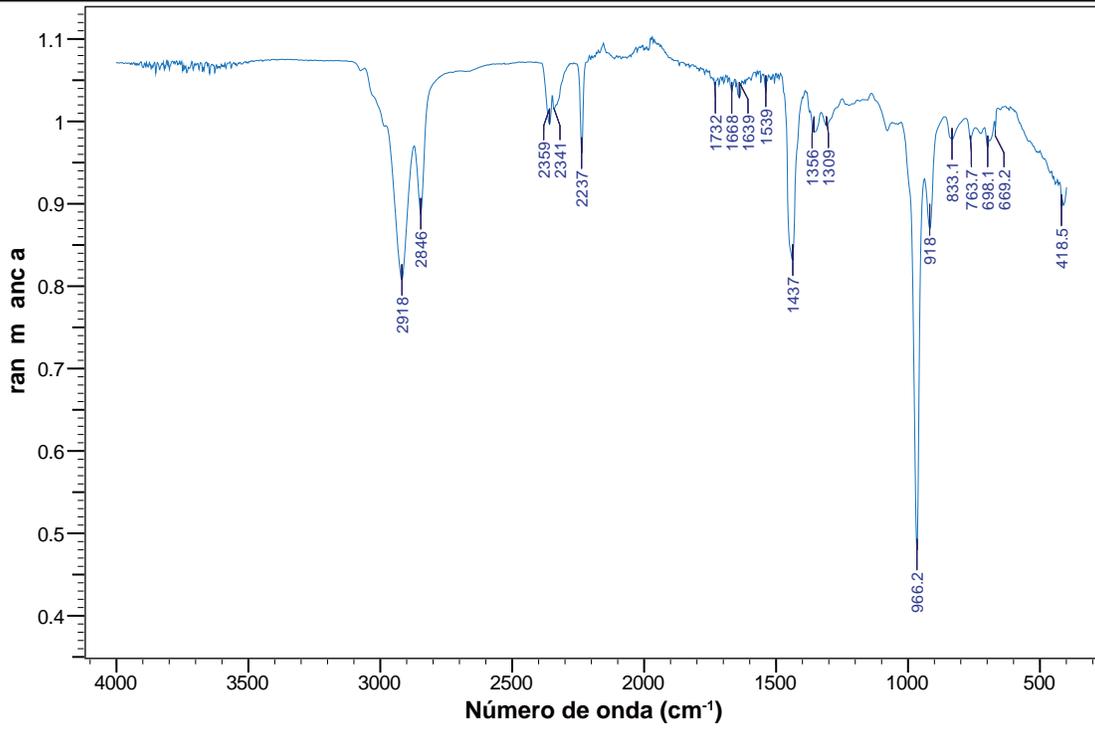
## Anexo A



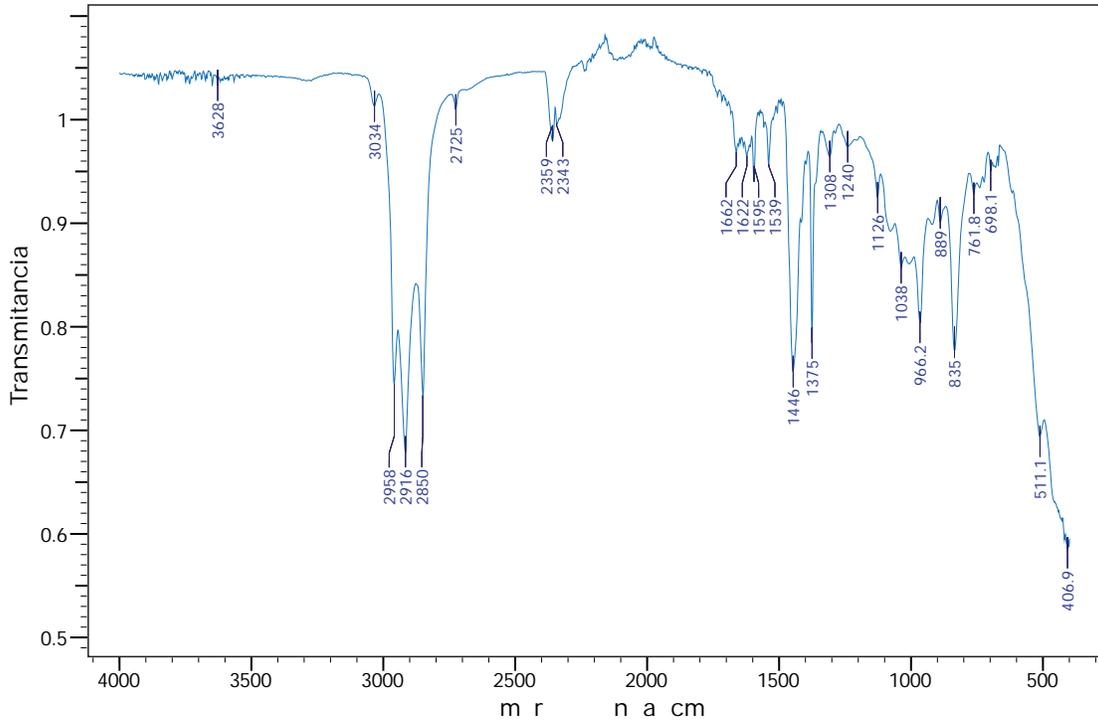
**Figura A.3.5.** Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada de la muestra NC<sub>MMT-5</sub> curado parcialmente con peróxido de dicumilo.



**Figura A.3.6.** Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada de la muestra NC<sub>MMT-5</sub> curado con peróxido de dicumilo y azufre.

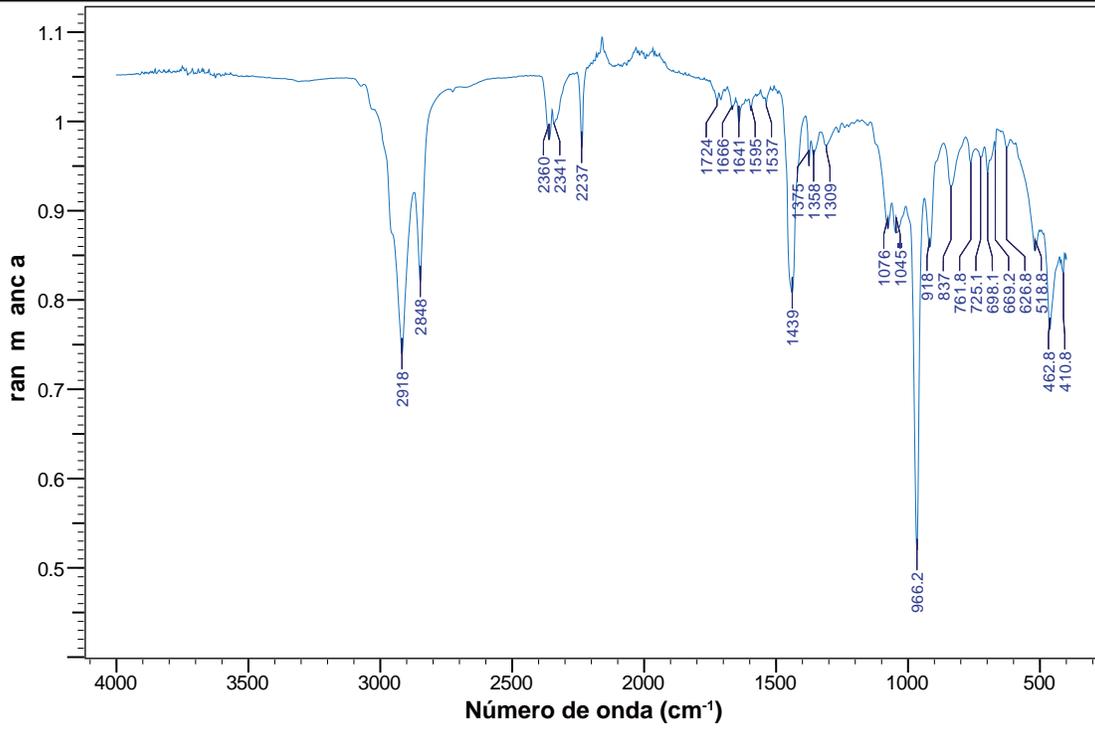


**Figura A.3.7.** Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada de la muestra NC<sub>MMT-7</sub> curado parcialmente con peróxido de dicumilo.

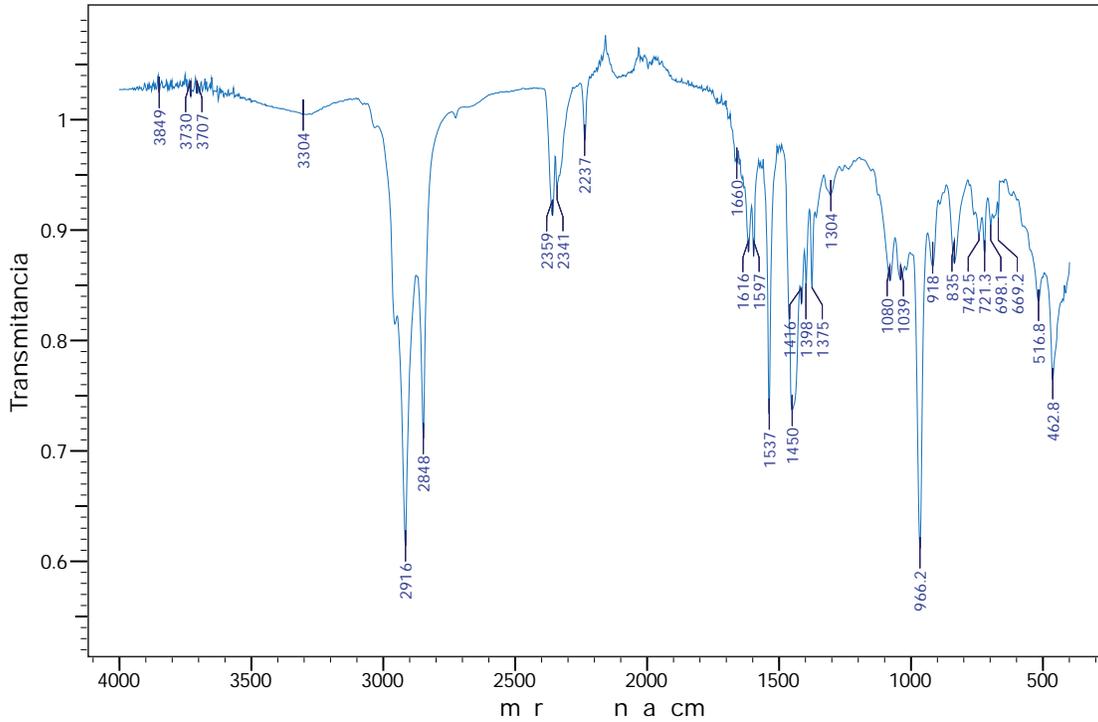


**Figura A.3.8.** Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada de la muestra NC<sub>MMT-7</sub> curado con peróxido de dicumilo y azufre.

Anexo A

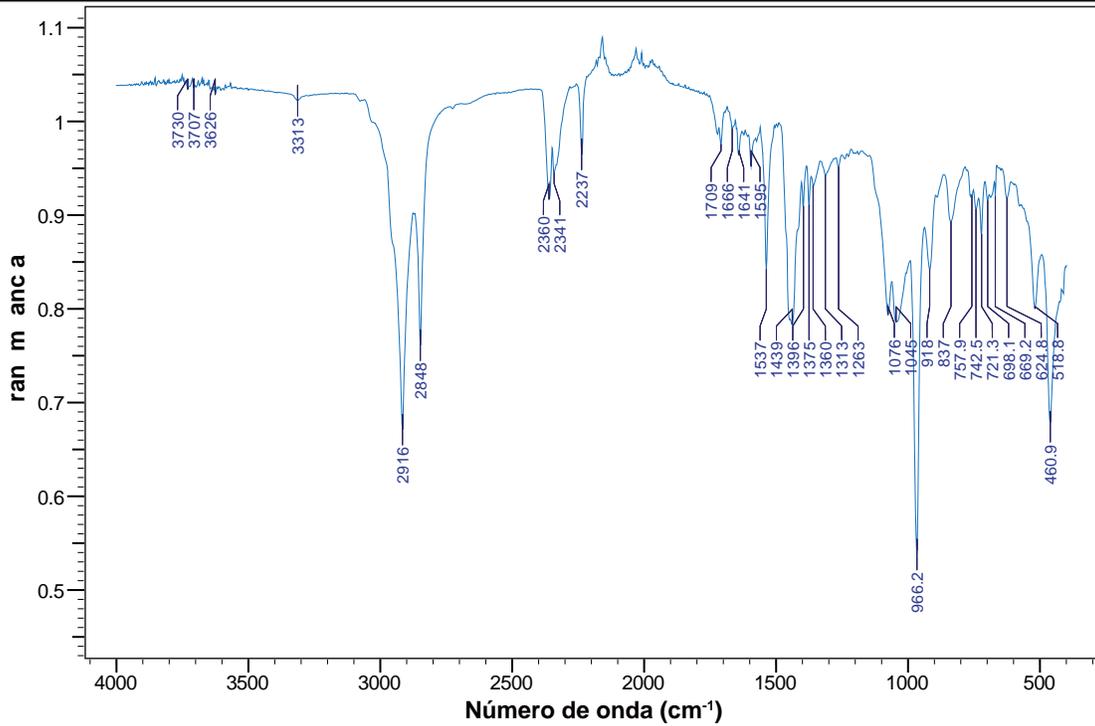


**Figura A.3.9.** Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada de la muestra NC<sub>UDA-3</sub> curado parcialmente con peróxido de dicumilo.

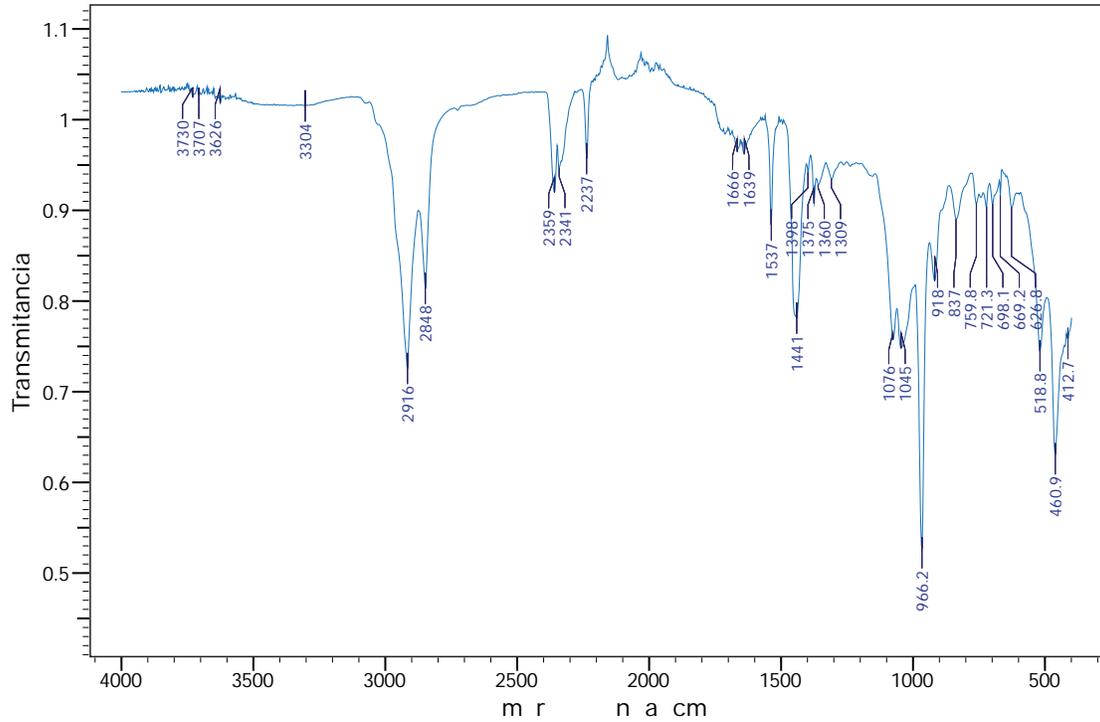


**Figura A.3.10.** Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada de la muestra NC<sub>UDA-3</sub> curado con peróxido de dicumilo y azufre.

## Anexo A

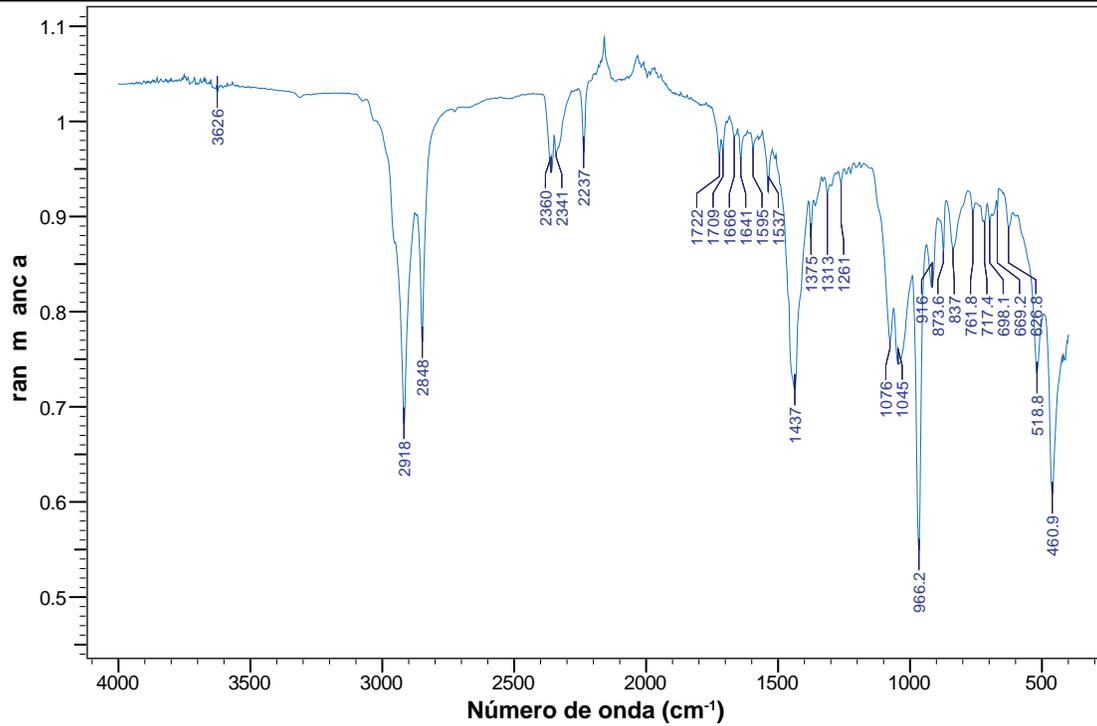


**Figura A.3.11.** Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada de la muestra NC<sub>UDA-5</sub> curado parcialmente con peróxido de dicumilo.

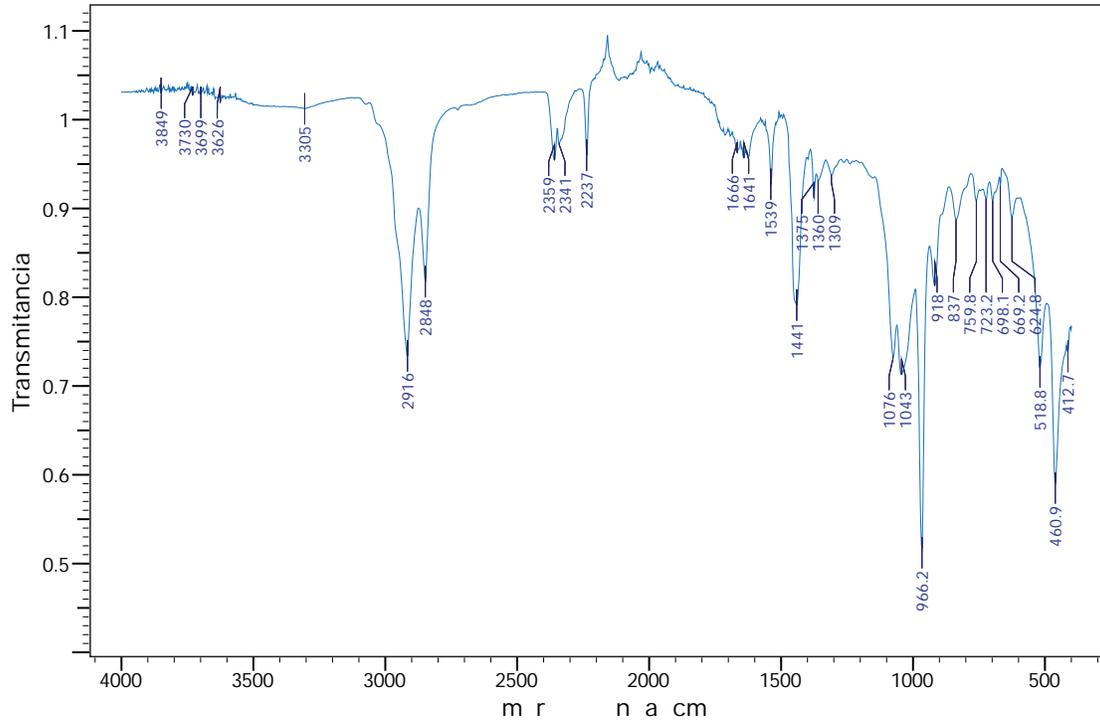


**Figura A.3.12.** Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada de la muestra NC<sub>UDA-5</sub> curado con peróxido de dicumilo y azufre.

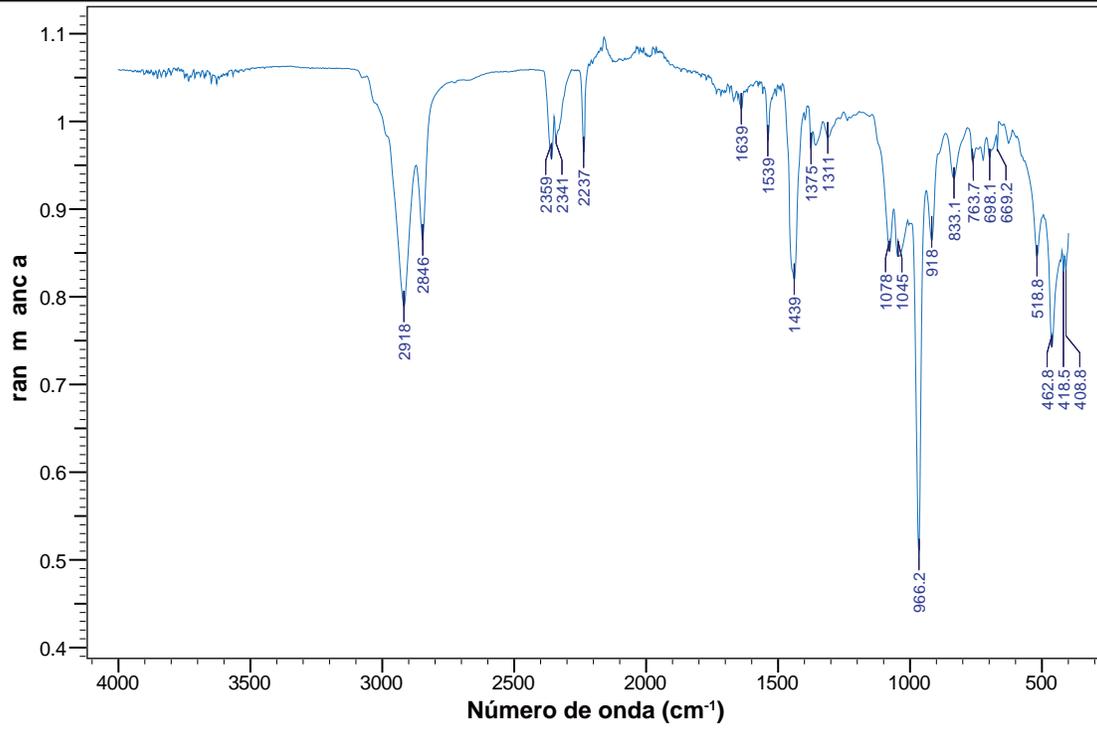
## Anexo A



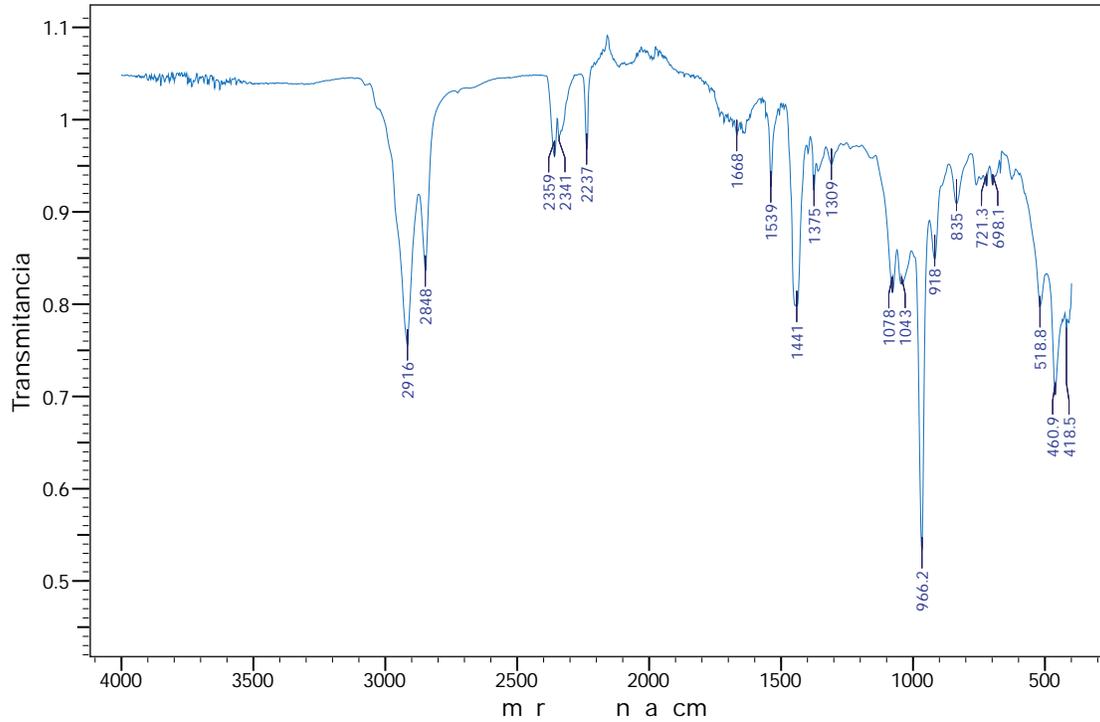
**Figura A.3.13.** Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada de la muestra NC<sub>UDA-7</sub> curado parcialmente con peróxido de dicumilo.



**Figura A.3.14.** Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada de la muestra NC<sub>UDA-7</sub> curado con peróxido de dicumilo y azufre.

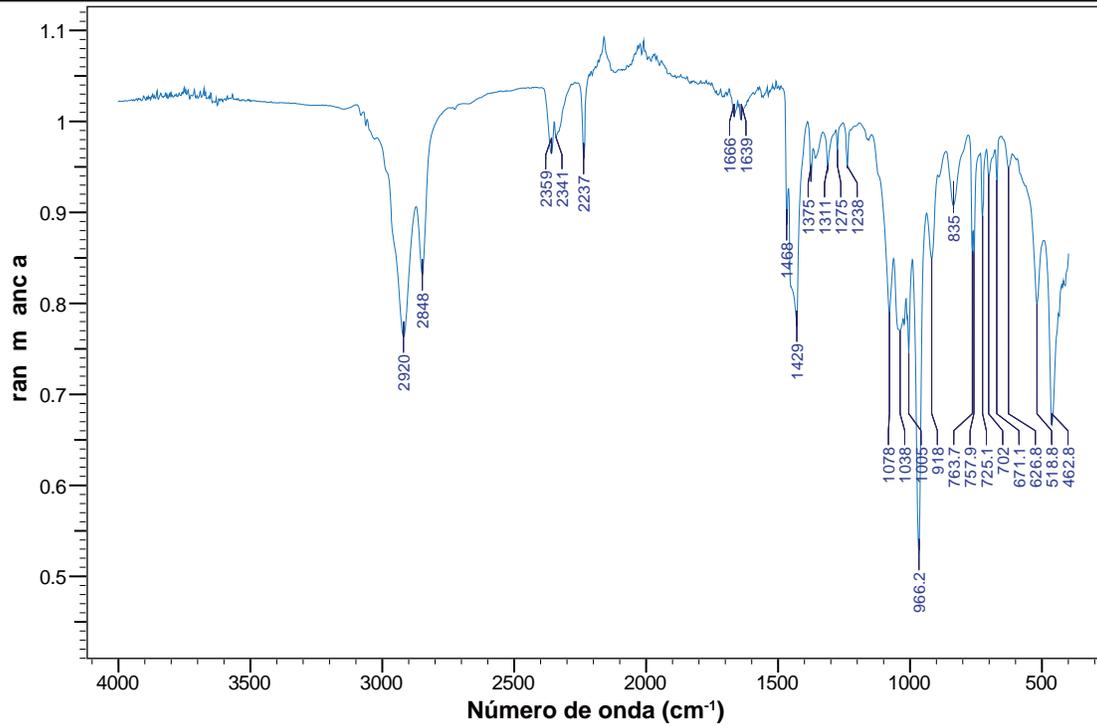


**Figura A.3.15.** Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada de la muestra NC<sub>DDA-3</sub> curado parcialmente con peróxido de dicumilo.

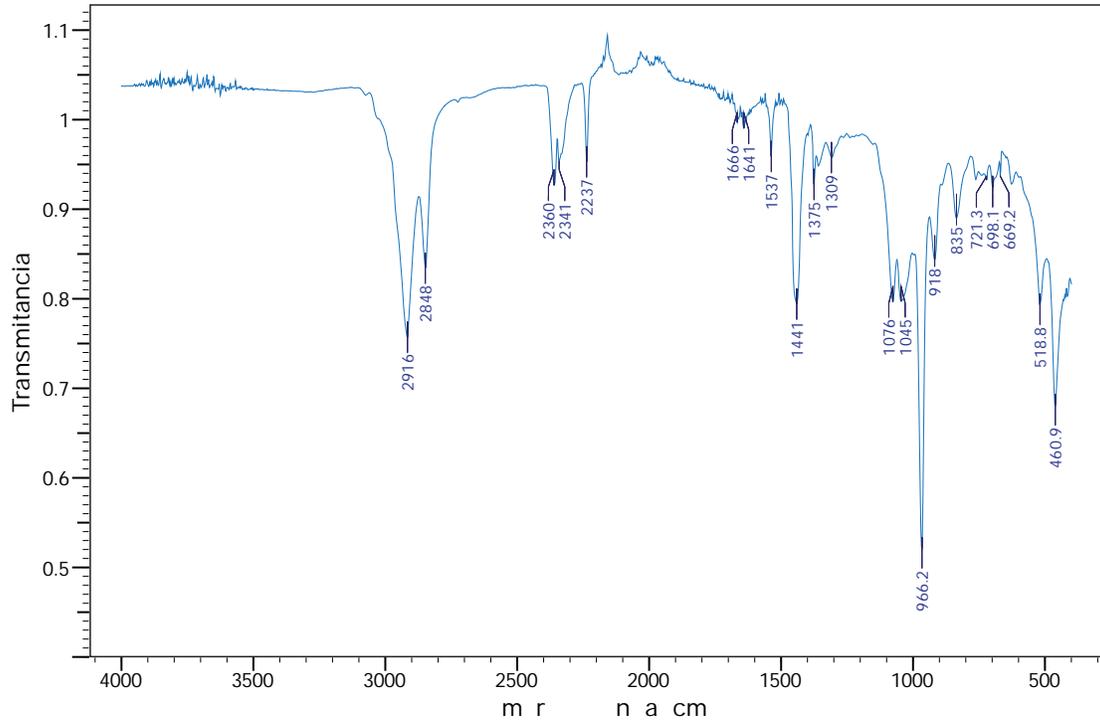


**Figura A.3.16.** Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada de la muestra NC<sub>DDA-3</sub> curado con peróxido de dicumilo y azufre.

## Anexo A

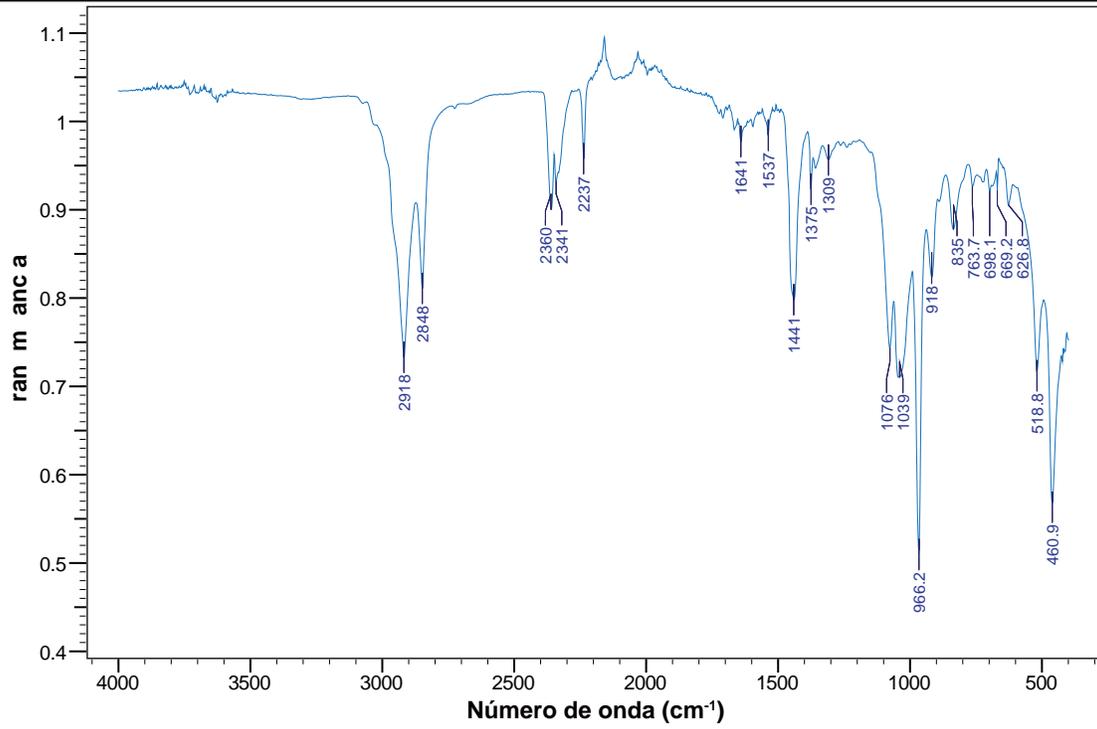


**Figura A.3.17.** Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada de la muestra NC<sub>DDA-5</sub> curado parcialmente con peróxido de dicumilo y azufre.

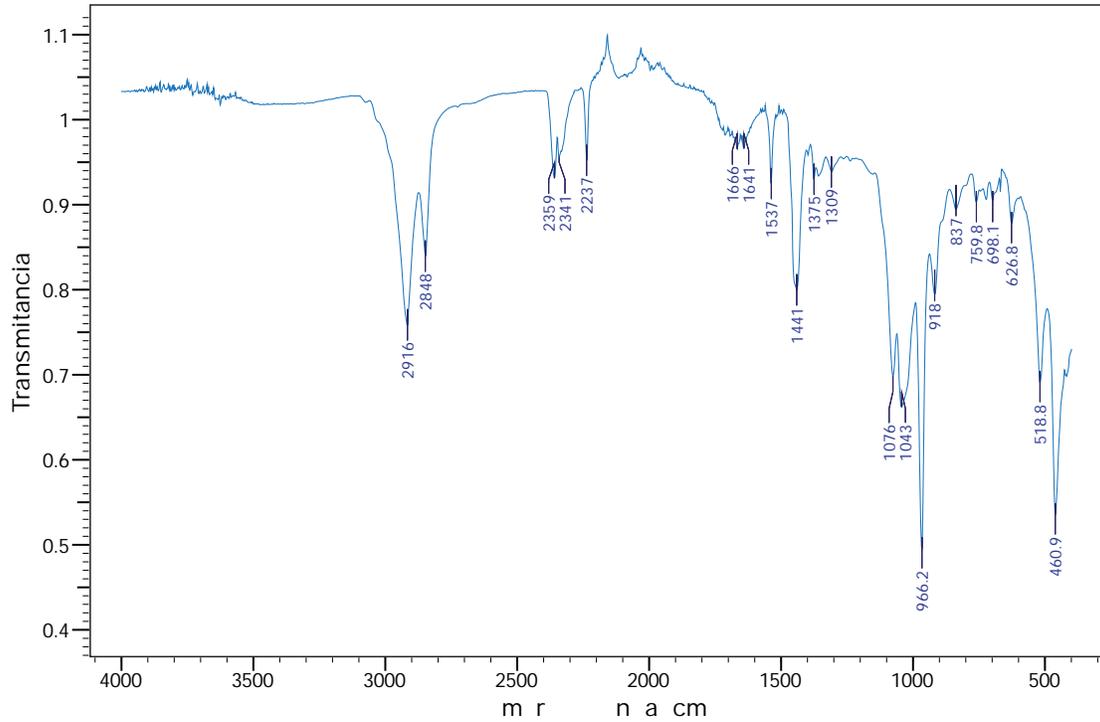


**Figura A.3.18.** Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada de la muestra NC<sub>DDA-5</sub> curado con peróxido de dicumilo y azufre.

Anexo A

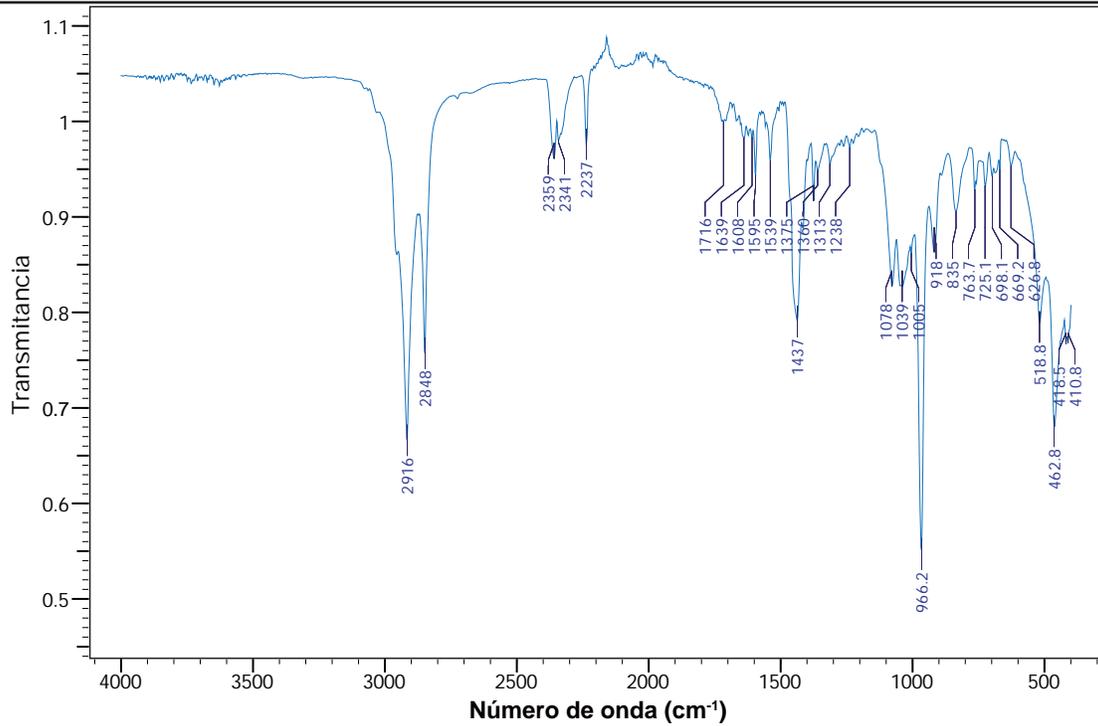


**Figura A.3.19.** Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada de la muestra NC<sub>DDA-7</sub> curado parcialmente con peróxido de dicumilo.

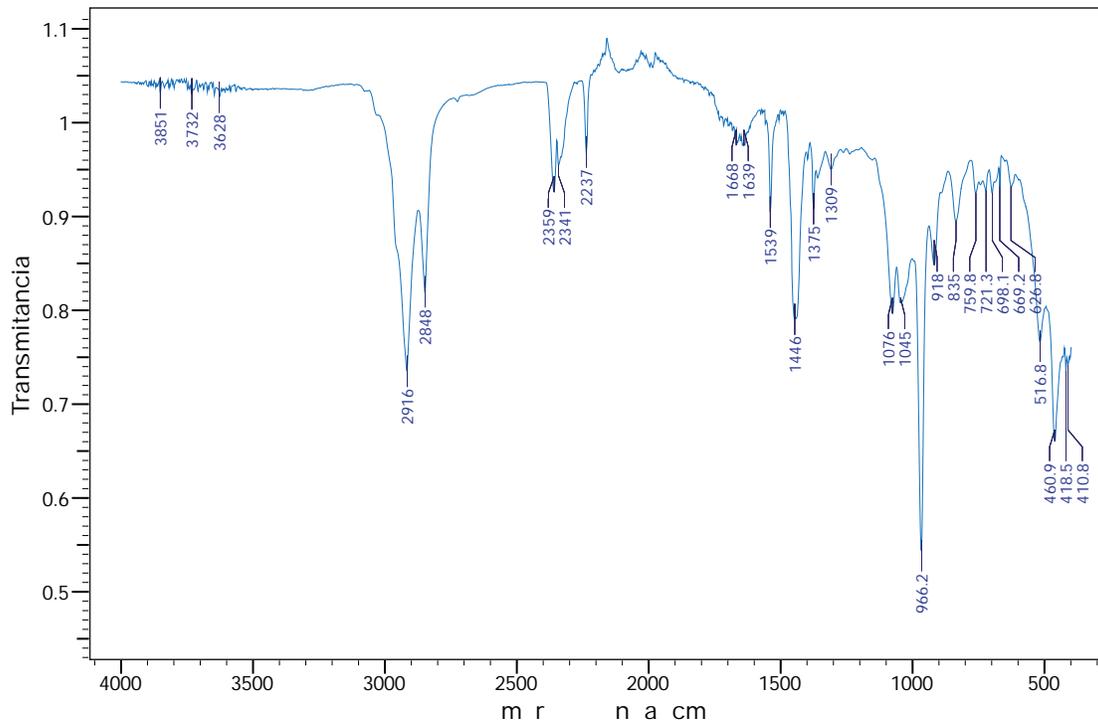


**Figura A.3.20.** Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada de la muestra NC<sub>DDA-7</sub> curado con peróxido de dicumilo y azufre.

## Anexo A

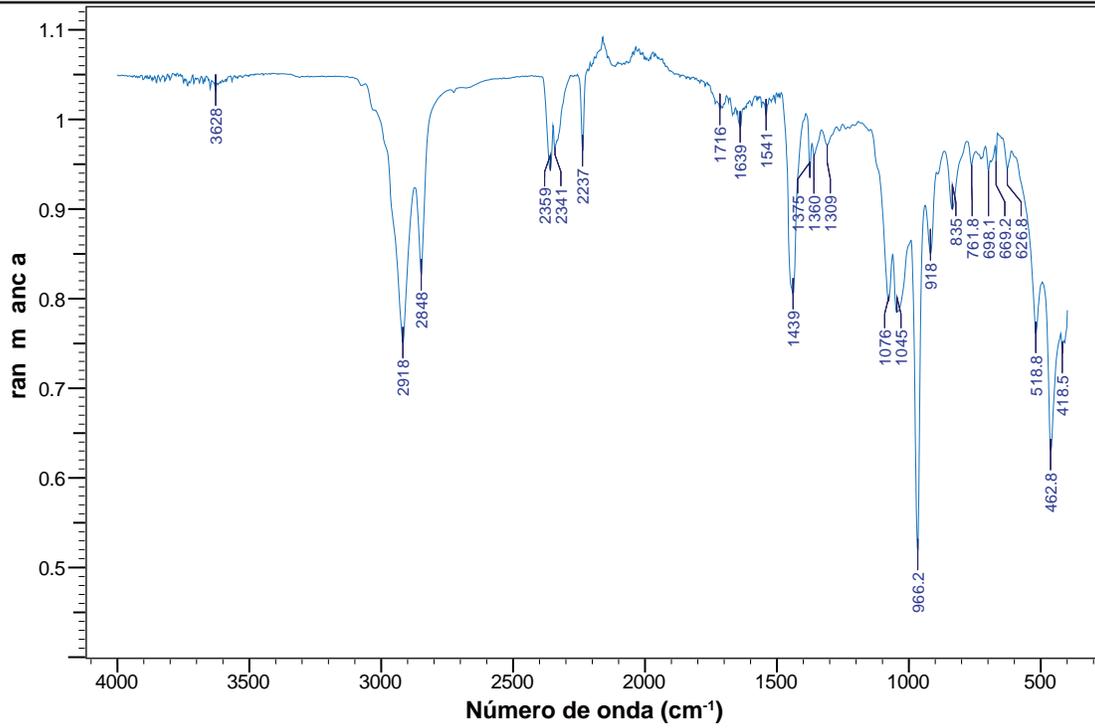


**Figura A.3.21.** Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada de la muestra NC<sub>TDA-3</sub> curado parcialmente con peróxido de dicumilo.

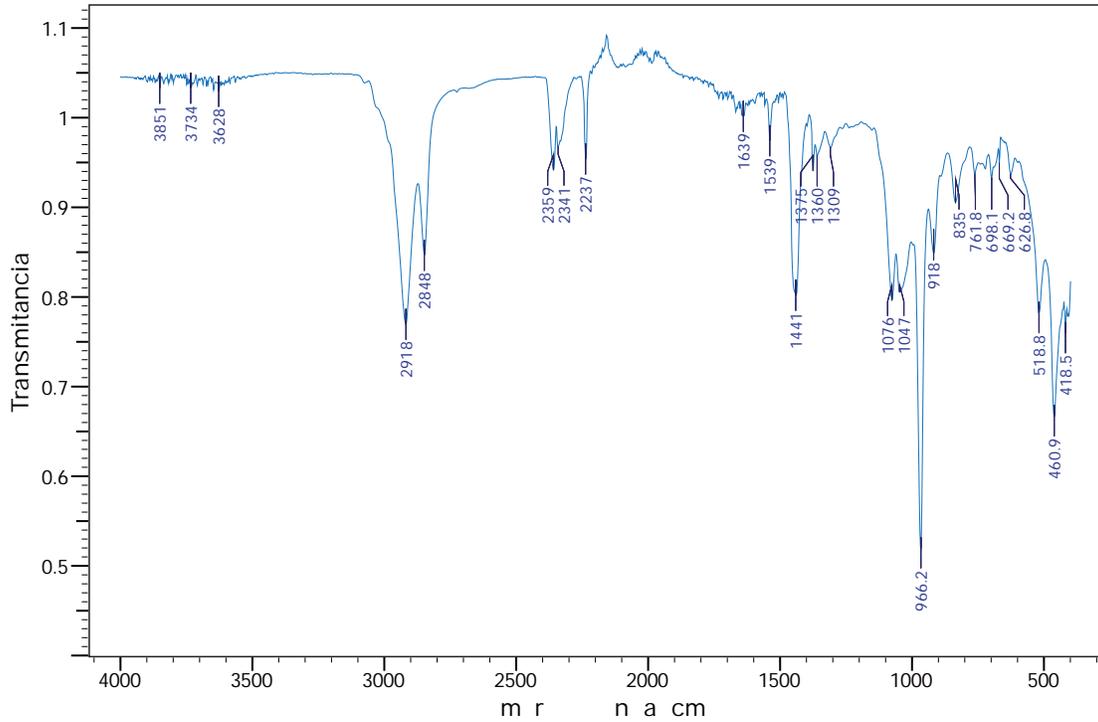


**Figura A.3.22.** Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada de la muestra NC<sub>TDA-3</sub> curado con peróxido de dicumilo y azufre.

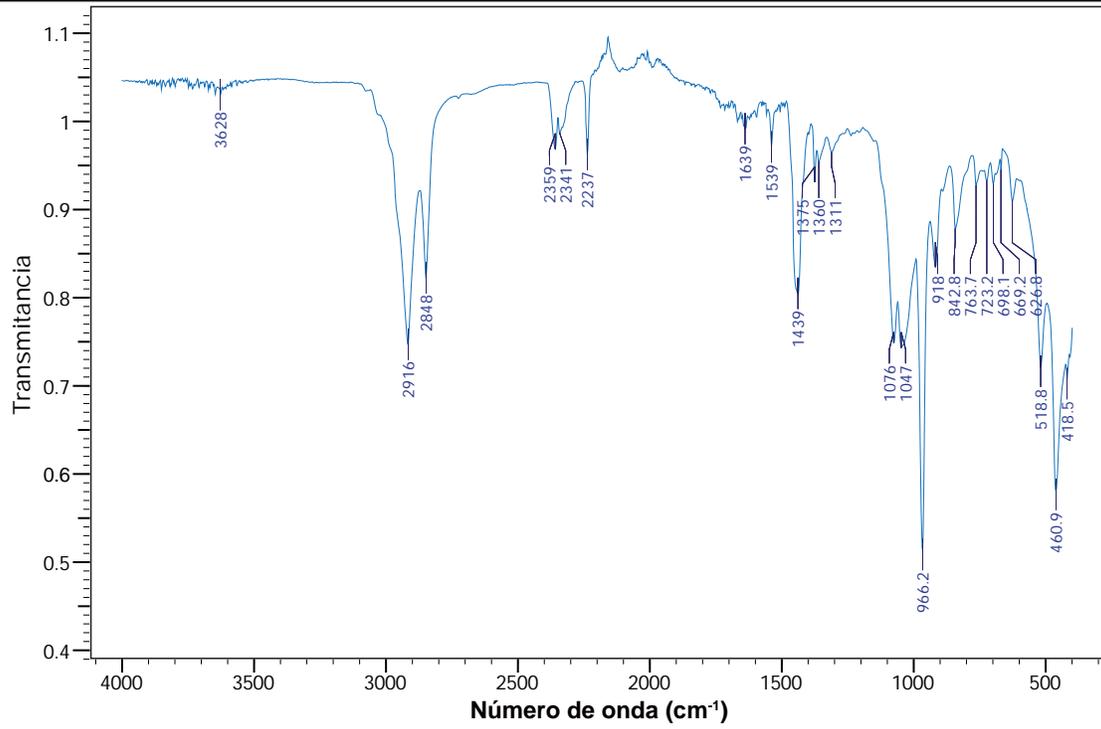
## Anexo A



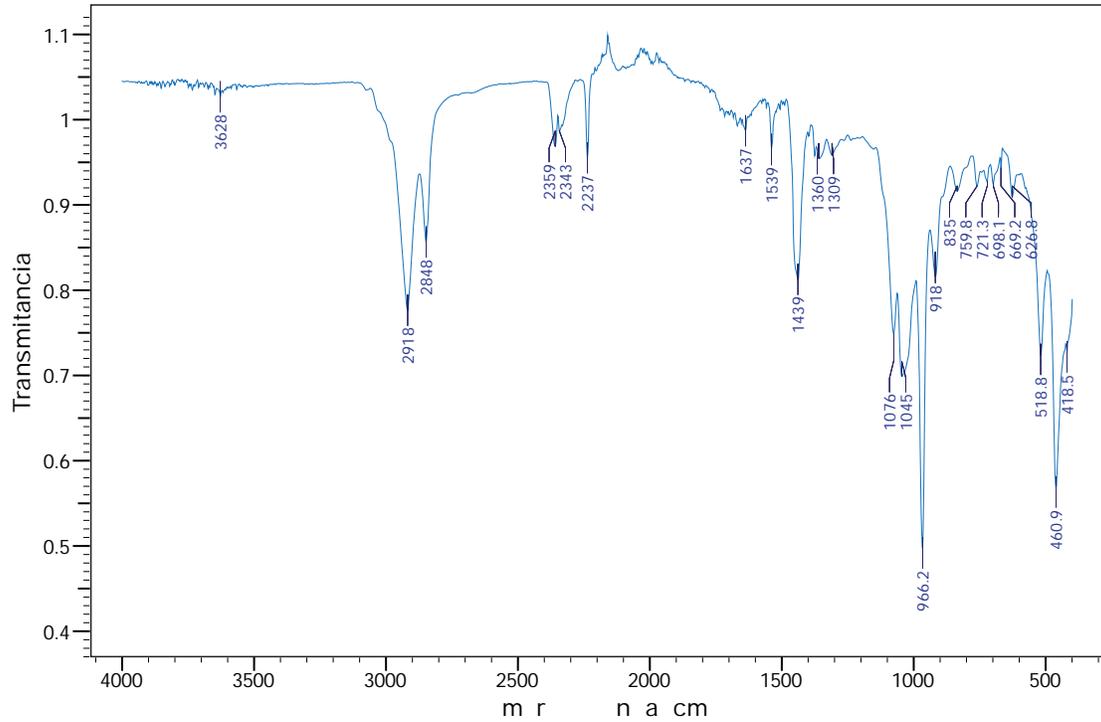
**Figura A.3.23.** Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada de la muestra NC<sub>TDA-5</sub> curado parcialmente con peróxido de dicumilo.



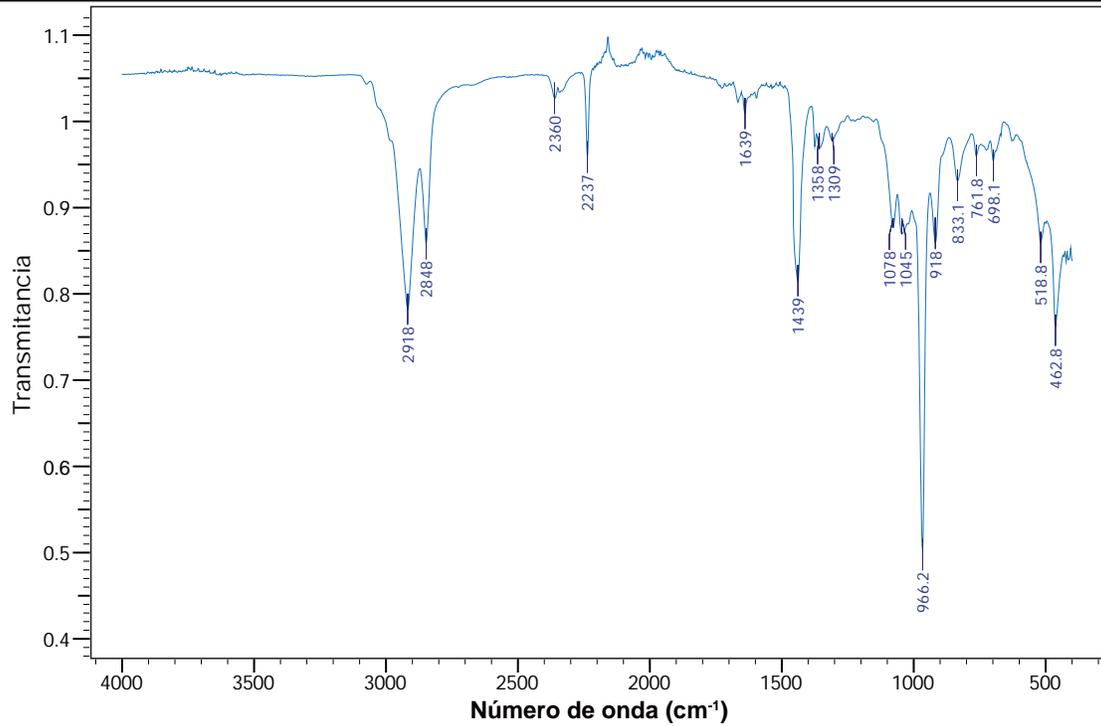
**Figura A.3.24.** Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada de la muestra NC<sub>TDA-5</sub> curado con peróxido de dicumilo y azufre.



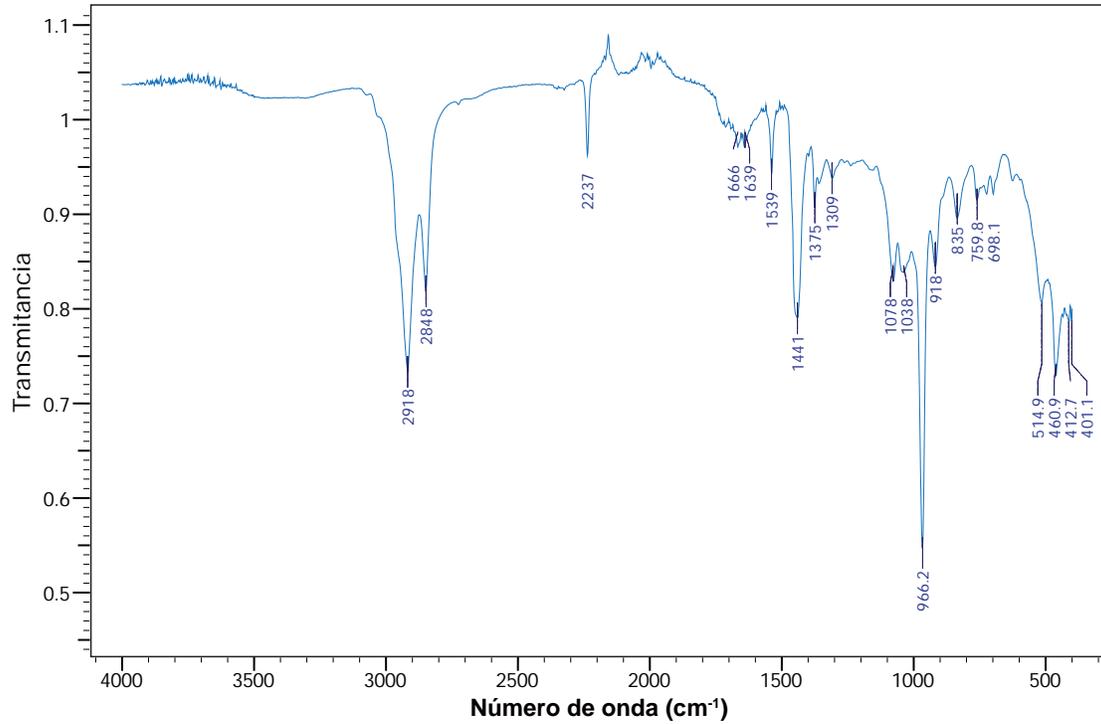
**Figura A.3.25.** Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada de la muestra NC<sub>TDA-7</sub> curado parcialmente con peróxido de dicumilo.



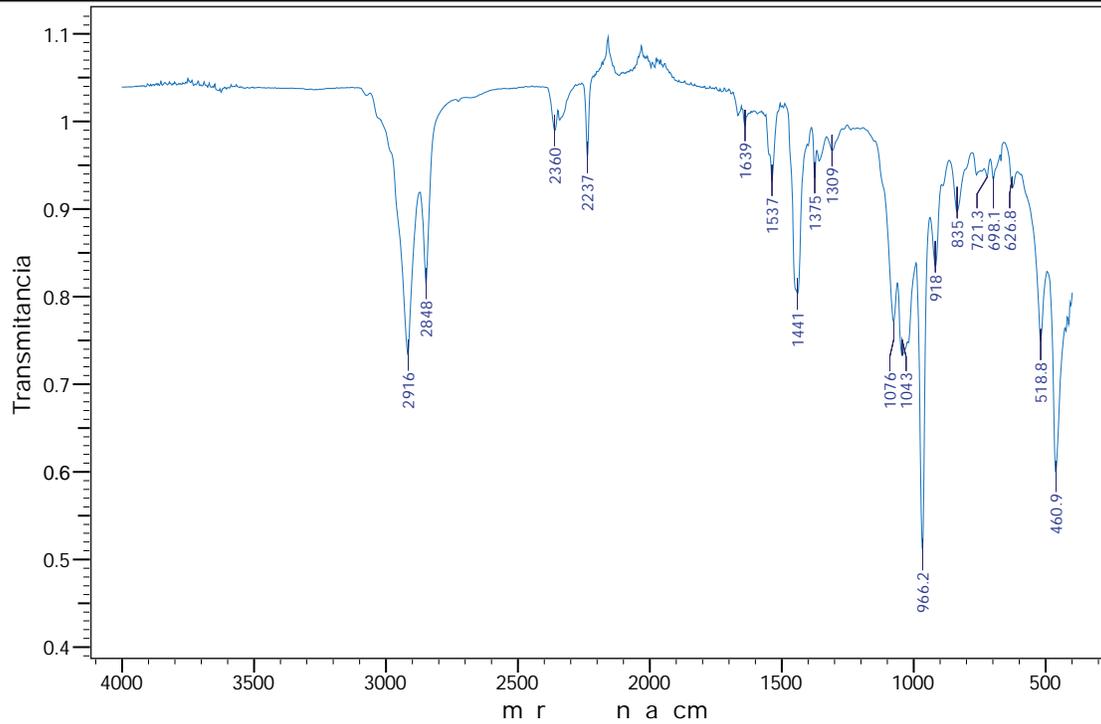
**Figura A.3.26.** Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada de la muestra NC<sub>TDA-7</sub> curado con peróxido de dicumilo y azufre.



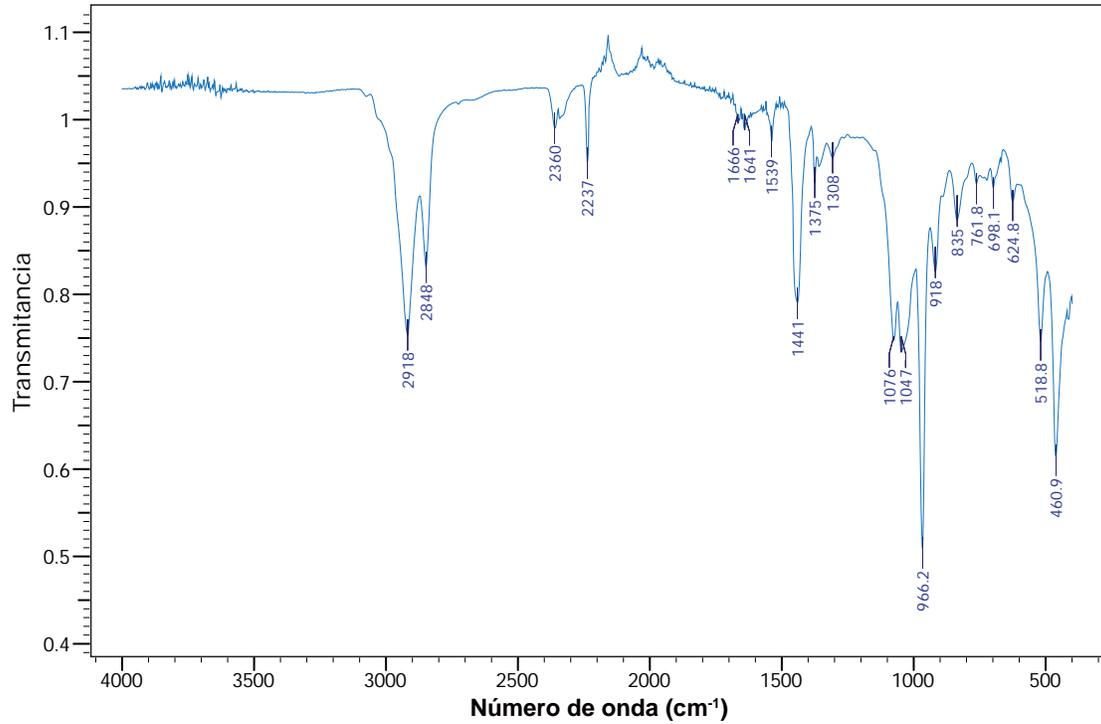
**Figura A.3.27.** Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada de la muestra NC<sub>ODA-3</sub> curado parcialmente con peróxido de dicumilo.



**Figura A.3.28.** Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada de la muestra NC<sub>ODA-3</sub> curado con peróxido de dicumilo y azufre.

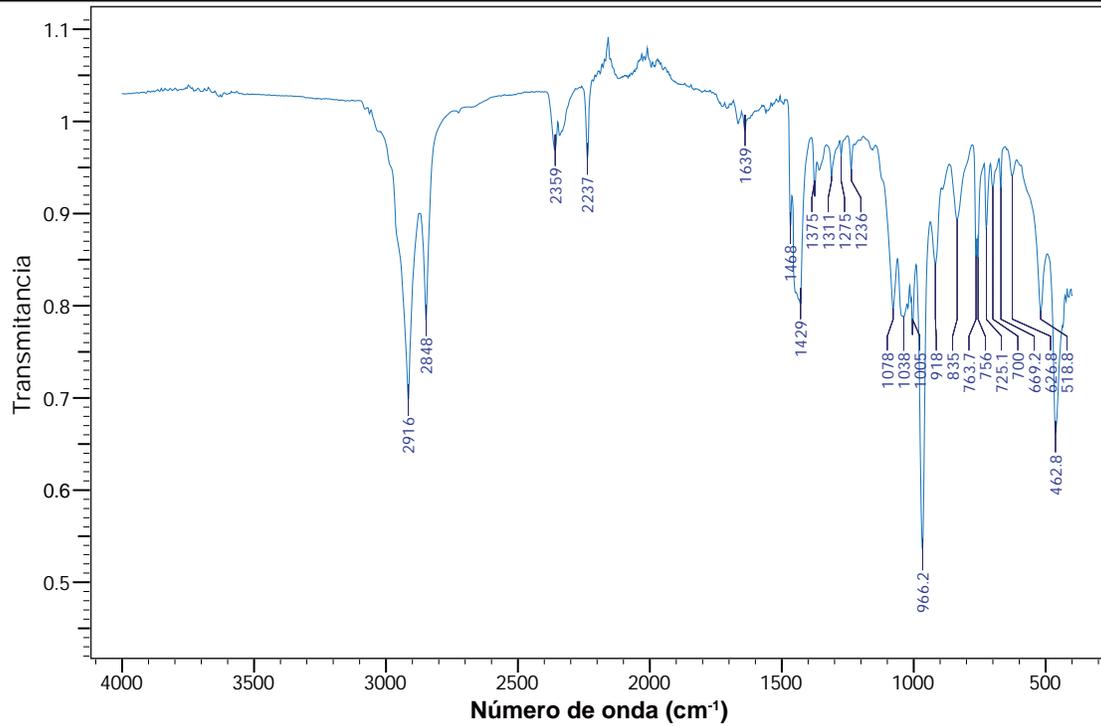


**Figura A.3.29.** Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada de la muestra NC<sub>ODA-5</sub> curado parcialmente con peróxido de dicumilo.

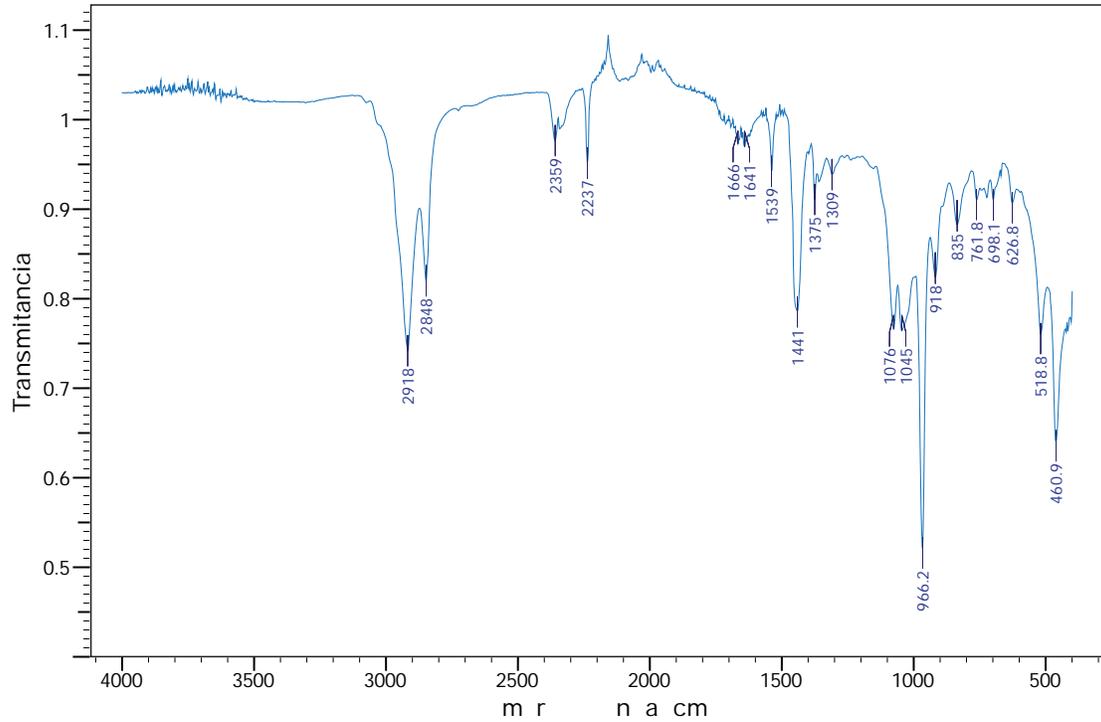


**Figura A.3.30.** Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada de la muestra NC<sub>ODA-5</sub> curado con peróxido de dicumilo y azufre.

Anexo A

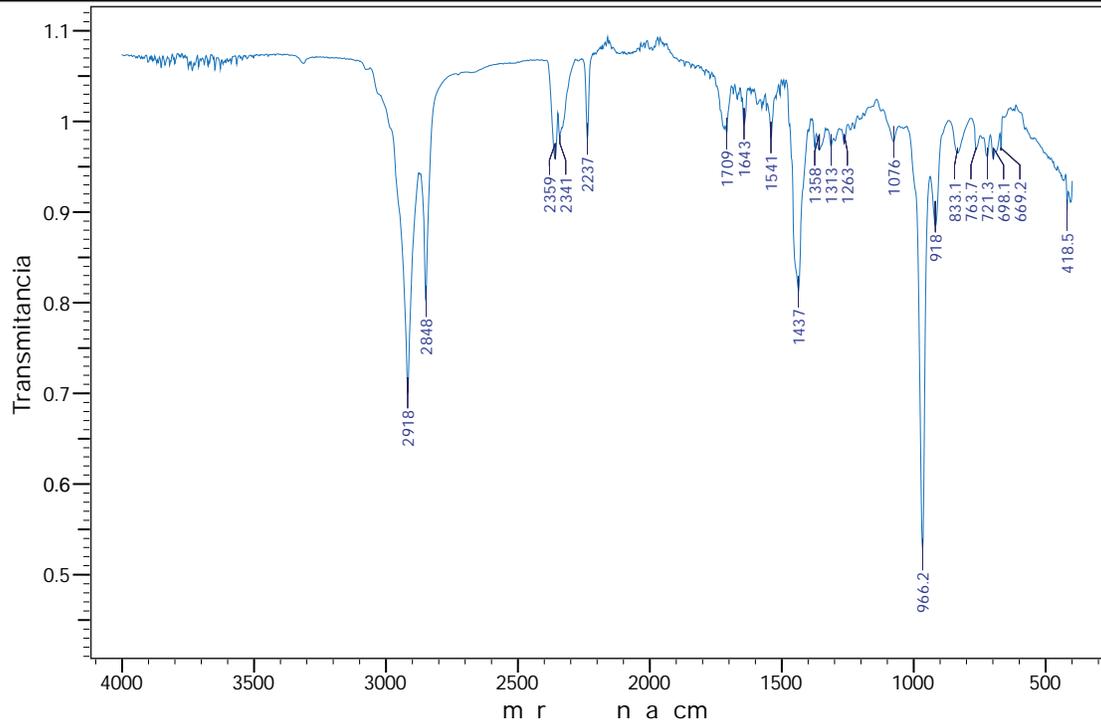


**Figura A.3.31.** Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada de la muestra NC<sub>ODA-7</sub> curado parcialmente con peróxido de dicumilo.

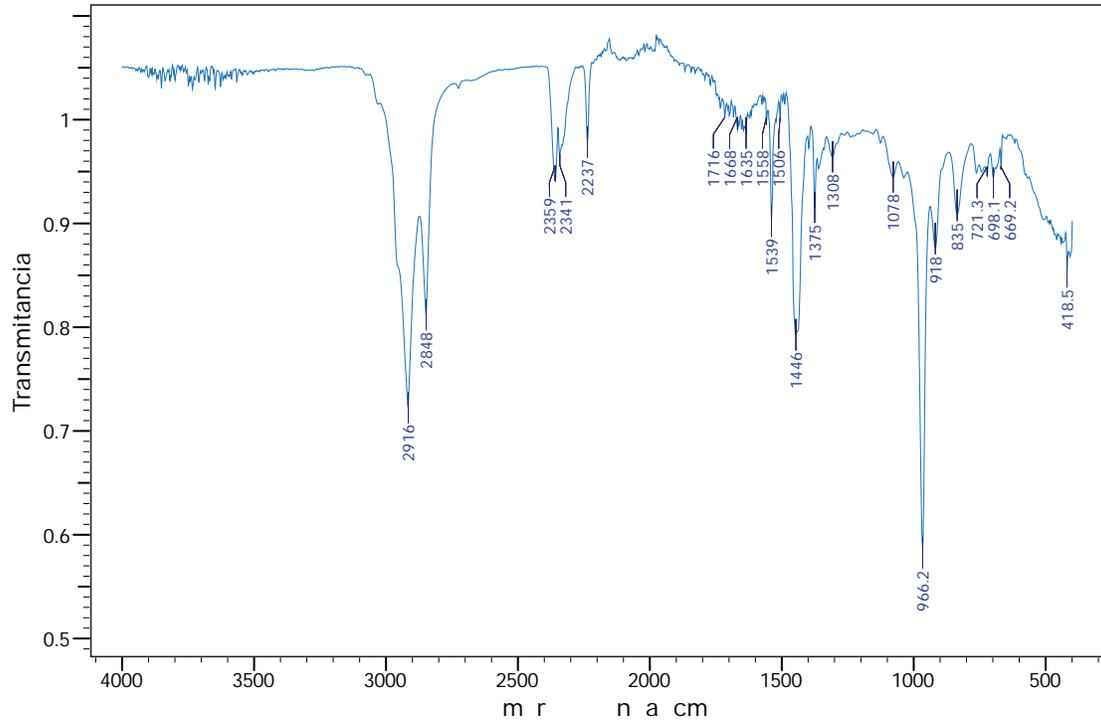


**Figura A.3.32.** Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada de la muestra NC<sub>ODA-7</sub> curado con peróxido de dicumilo y azufre.

Anexo A

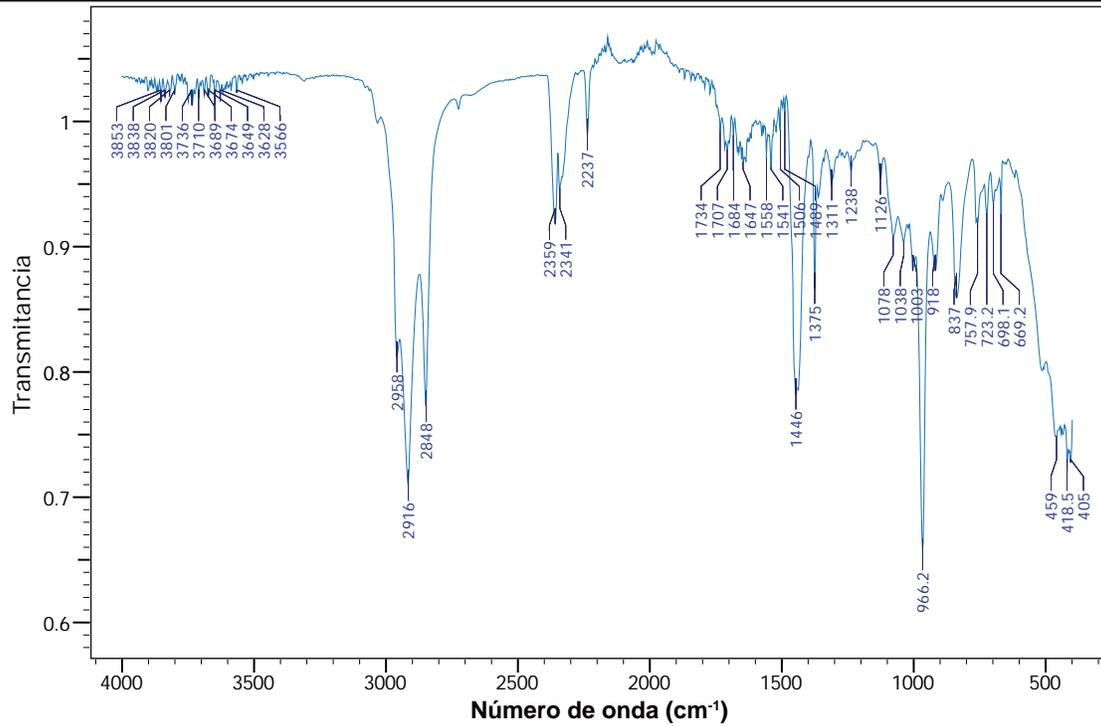


**Figura A.3.33.** Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada de la muestra NC<sub>AHS-3</sub> curado parcialmente con peróxido de dicumilo.

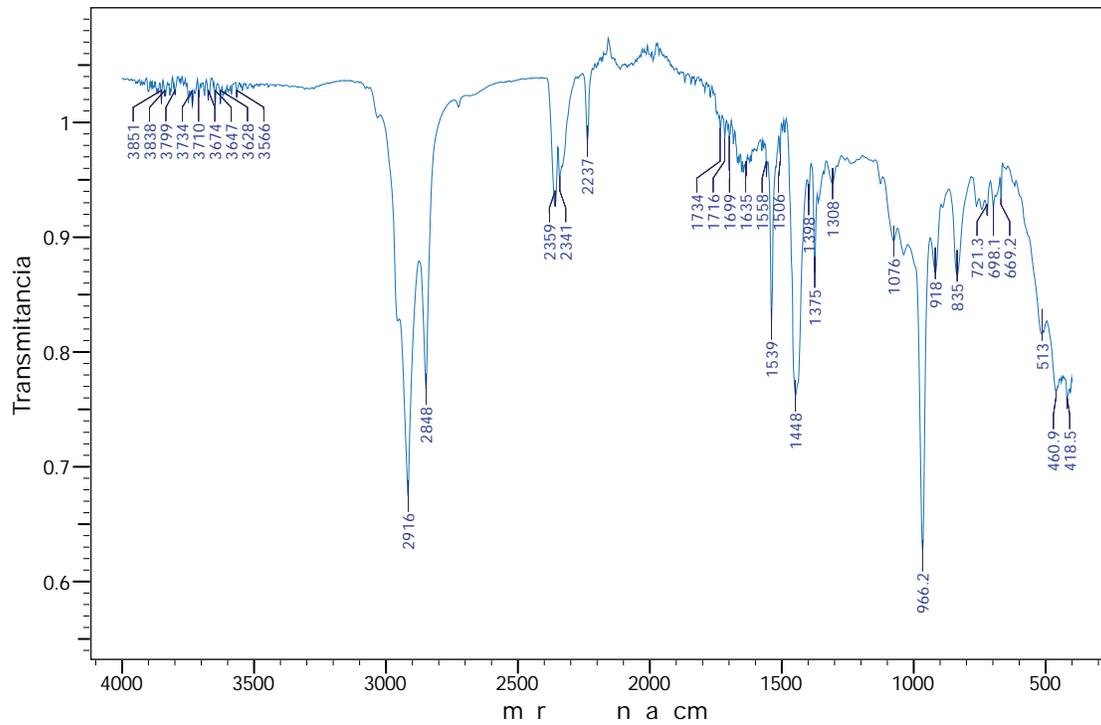


**Figura A.3.34.** Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada de la muestra NC<sub>AHS-3</sub> curado con peróxido de dicumilo y azufre.

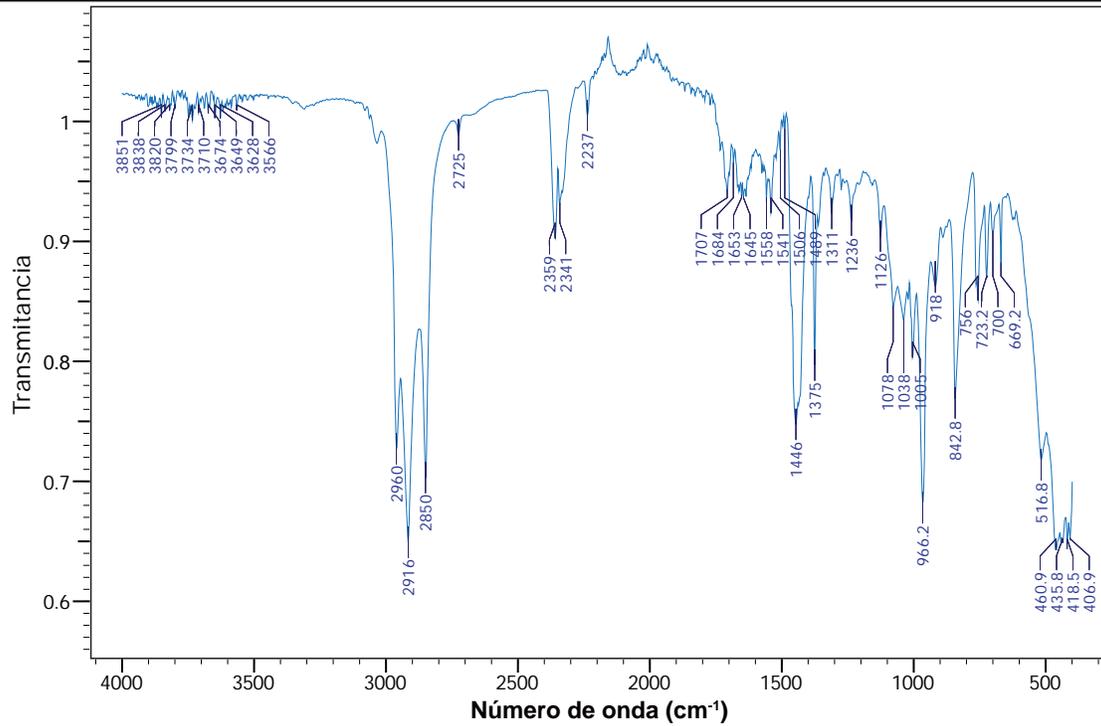
Anexo A



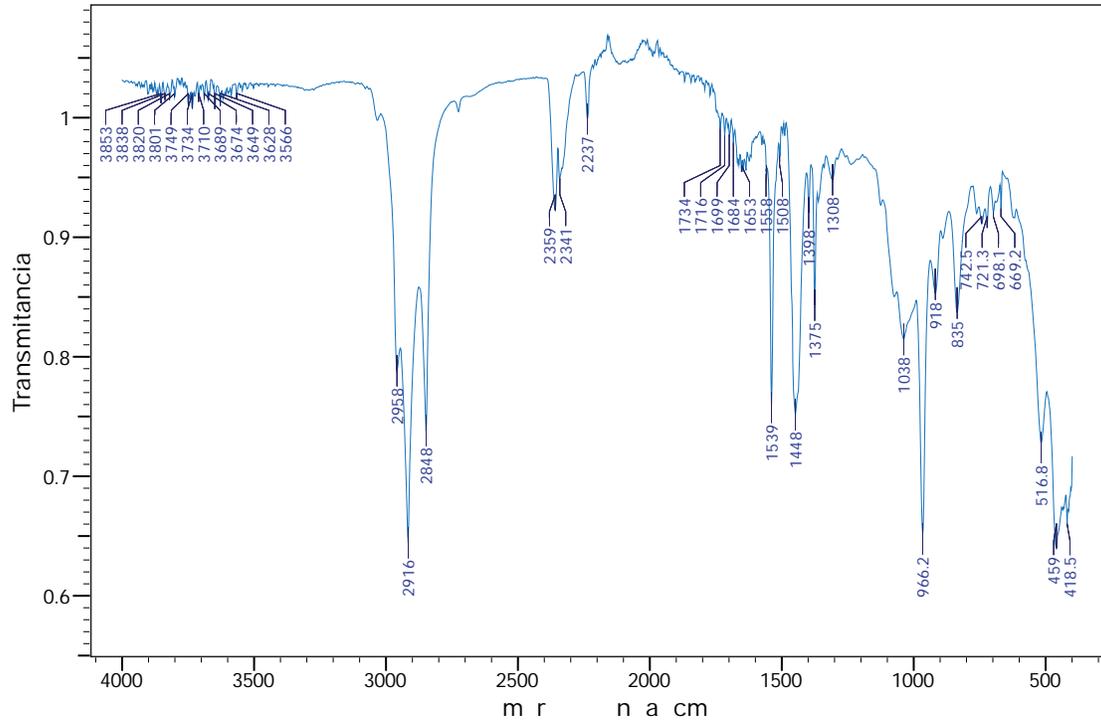
**Figura A.3.35.** Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada de la muestra NC<sub>AHS-5</sub> curado parcialmente con peróxido de dicumilo.



**Figura A.3.36.** Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada de la muestra NC<sub>AHS-5</sub> curado con peróxido de dicumilo y azufre.

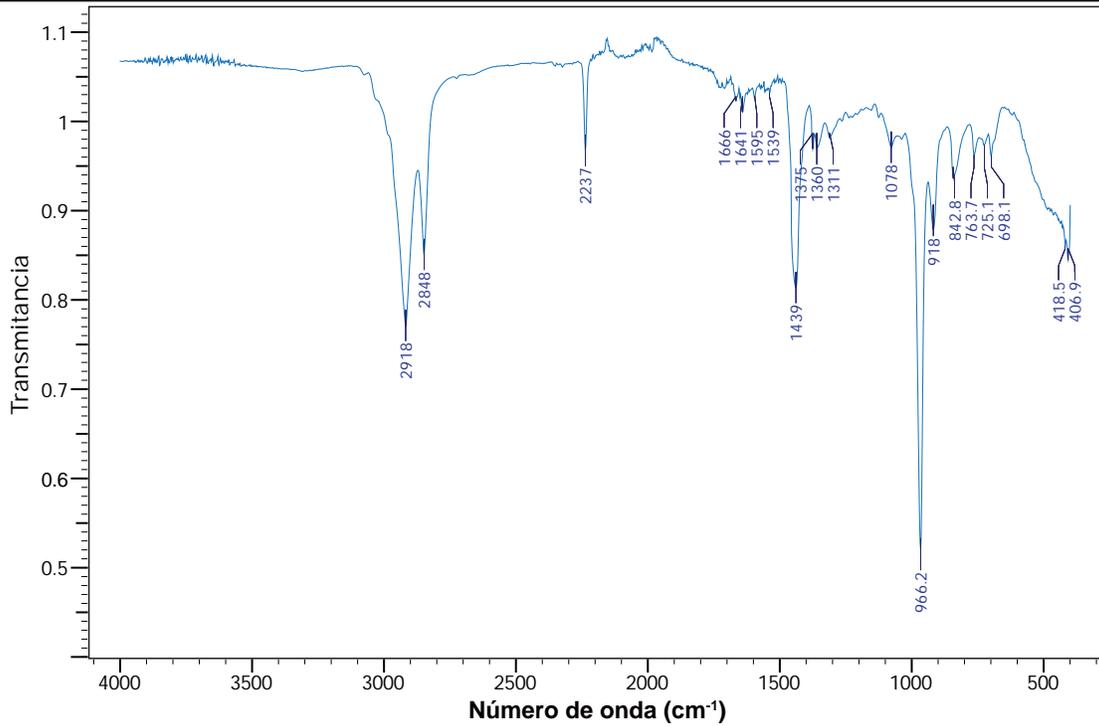


**Figura A.3.37.** Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada de la muestra NC<sub>AHS-7</sub> curado parcialmente con peróxido de dicumilo.

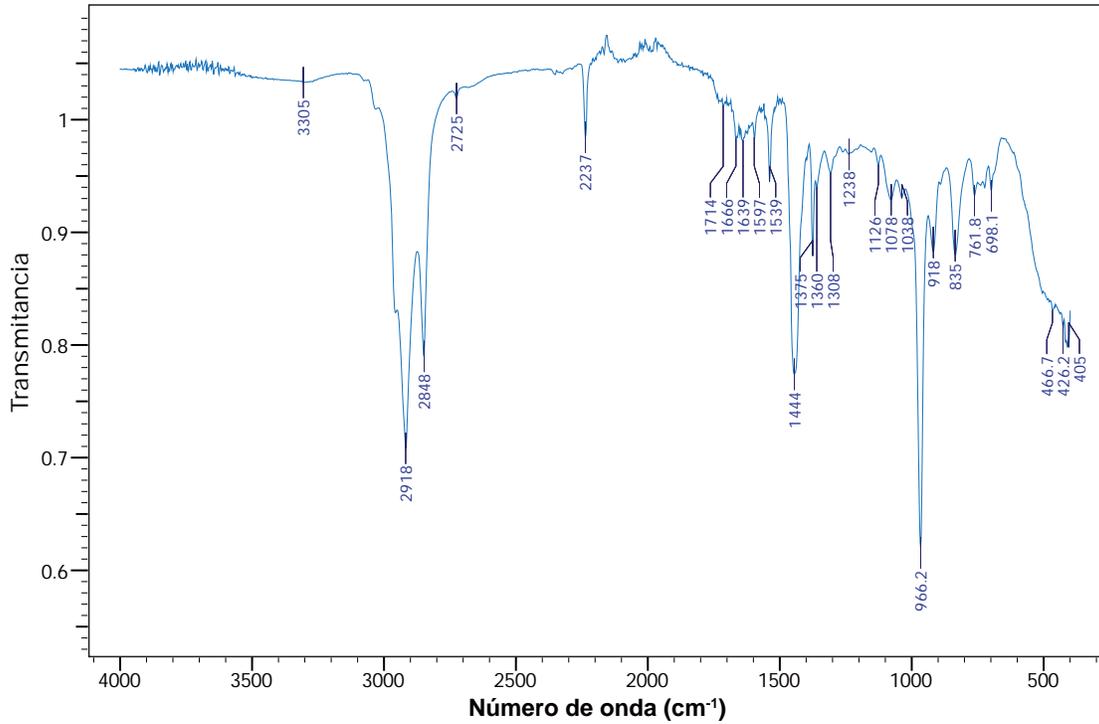


**Figura A.3.38.** Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada de la muestra NC<sub>AHS-7</sub> curado con peróxido de dicumilo y azufre.

Anexo A

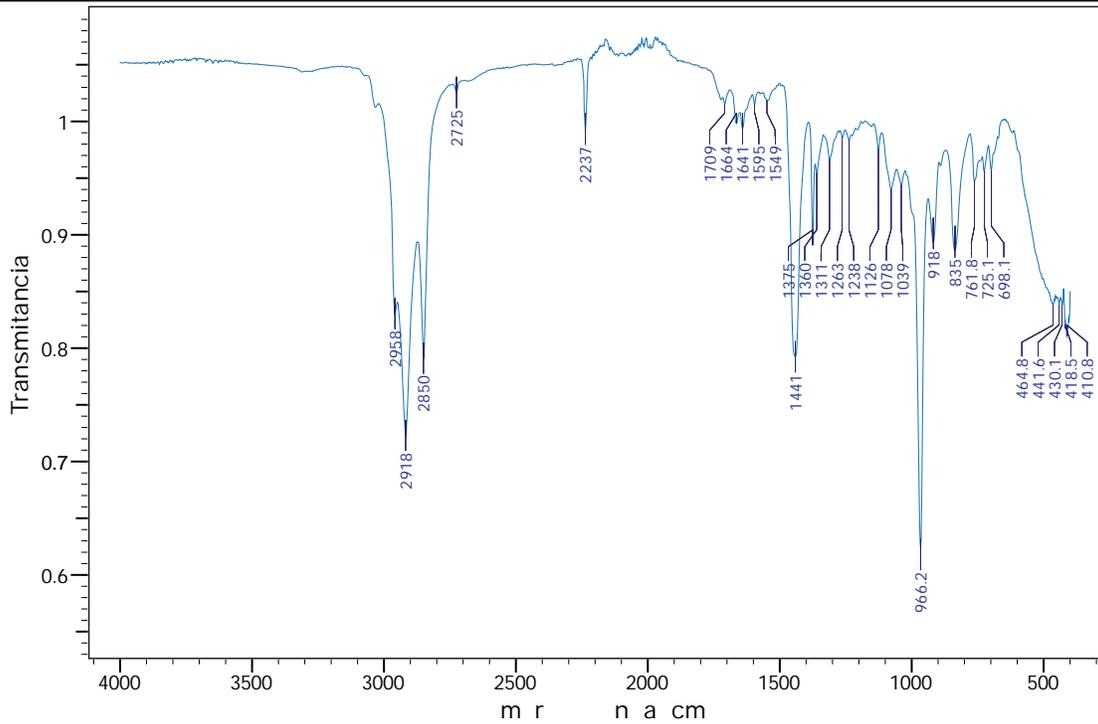


**Figura A.3.39.** Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada de la muestra NC<sub>DAD-3</sub> curado parcialmente con peróxido de dicumilo.

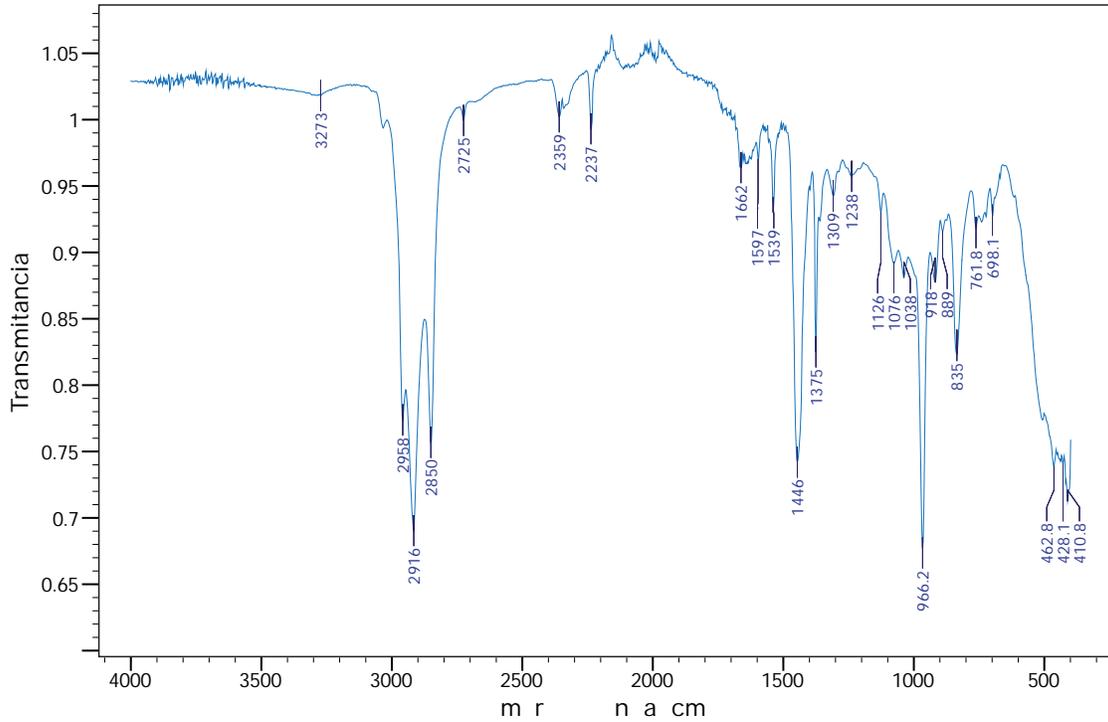


**Figura A.3.40.** Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada de la muestra NC<sub>DAD-3</sub> curado con peróxido de dicumilo y azufre.

## Anexo A

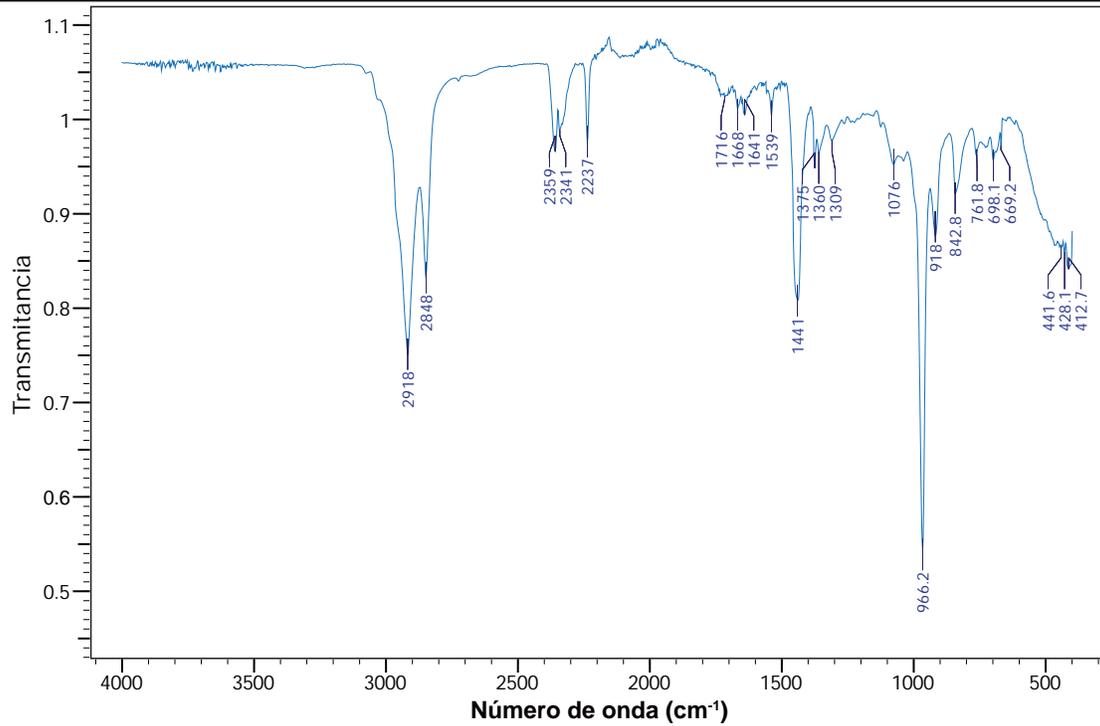


**Figura A.3.41.** Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada de la muestra NC<sub>DAD-5</sub> curado parcialmente con peróxido de dicumilo.

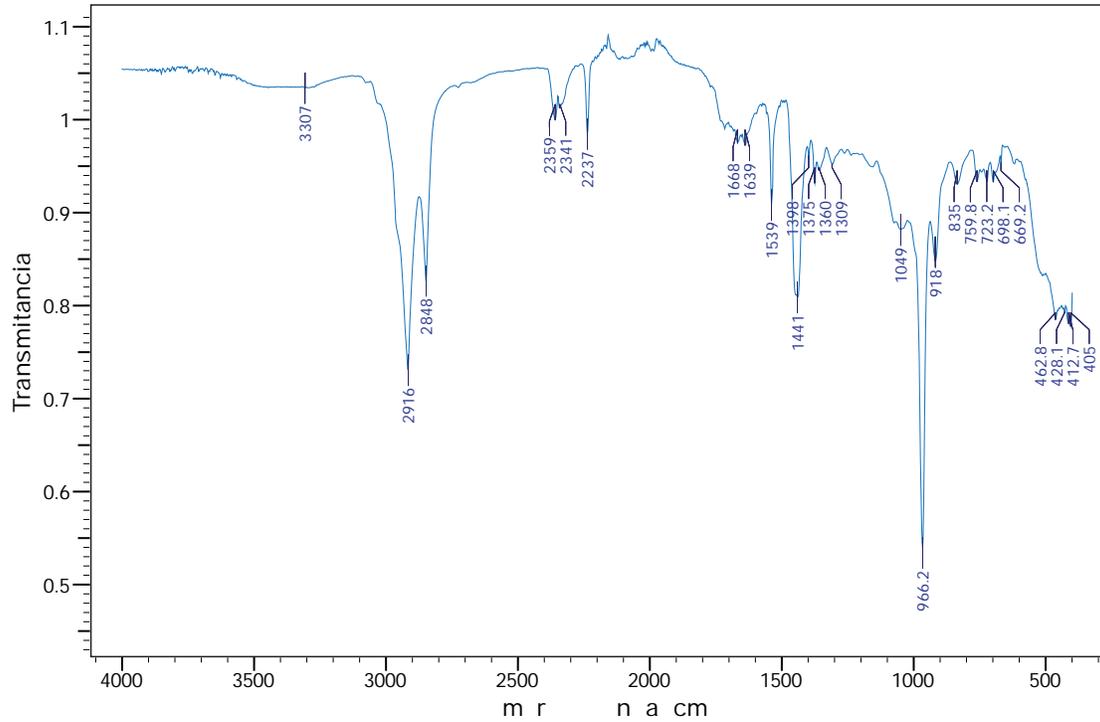


**Figura A.3.42.** Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada de la muestra NC<sub>DAD-5</sub> curado con peróxido de dicumilo y azufre.

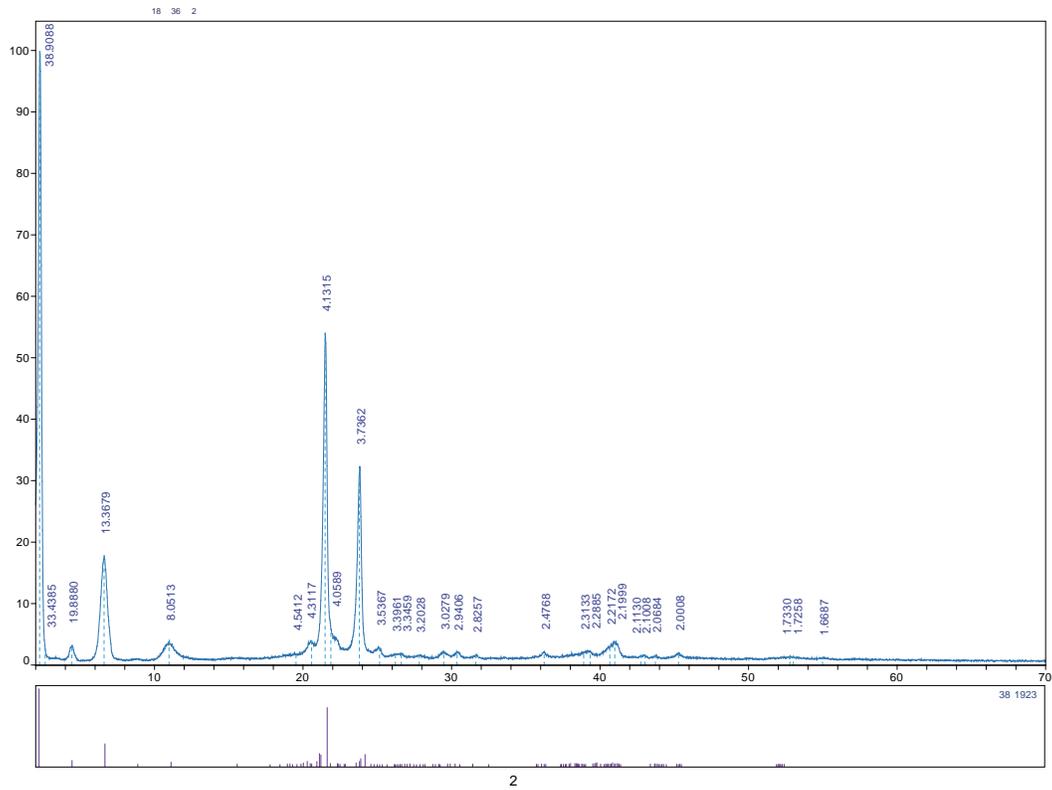
## Anexo A



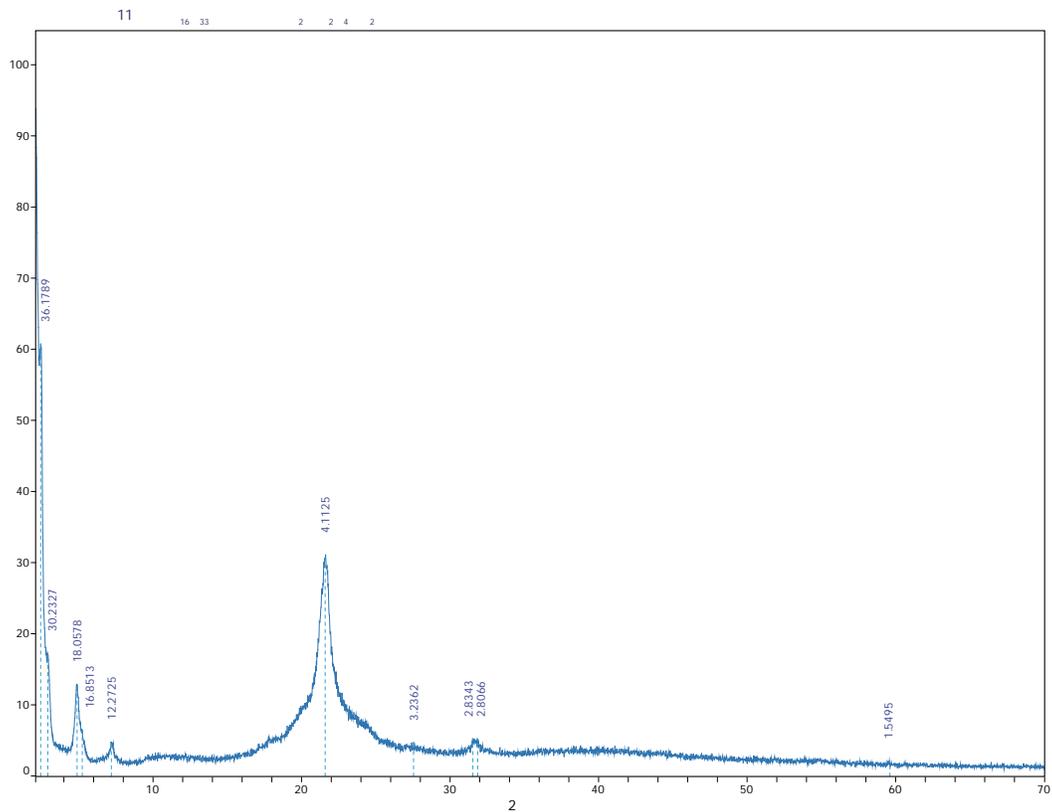
**Figura A.3.43.** Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada de la muestra NC<sub>DAD-7</sub> curado parcialmente con peróxido de dicumilo.



**Figura A.3.44.** Espectro infrarrojo por reflectancia total atenuada de la muestra NC<sub>DAD-7</sub> curado con peróxido de dicumilo y azufre.



**Figura B.1.1.** Difractograma de la muestra en polvo del ácido esteárico. (Ficha PDF-ICCD: 38-1923)



**Figura B.1.2.** Difractograma de la muestra en polvo de la sal del amidoácido comercial Amisoft® HS-11P(F).

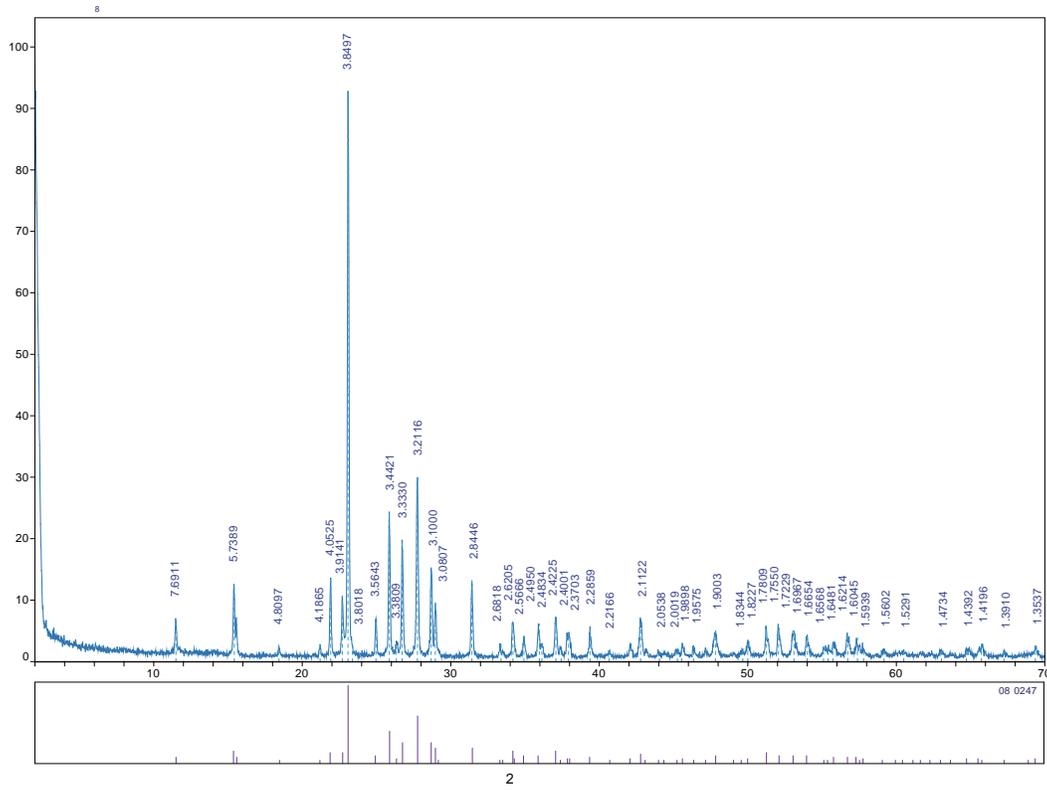


Figura B.1.3. Difractograma de la muestra en polvo del azufre. (Ficha PDF-ICCD: 08-0247)

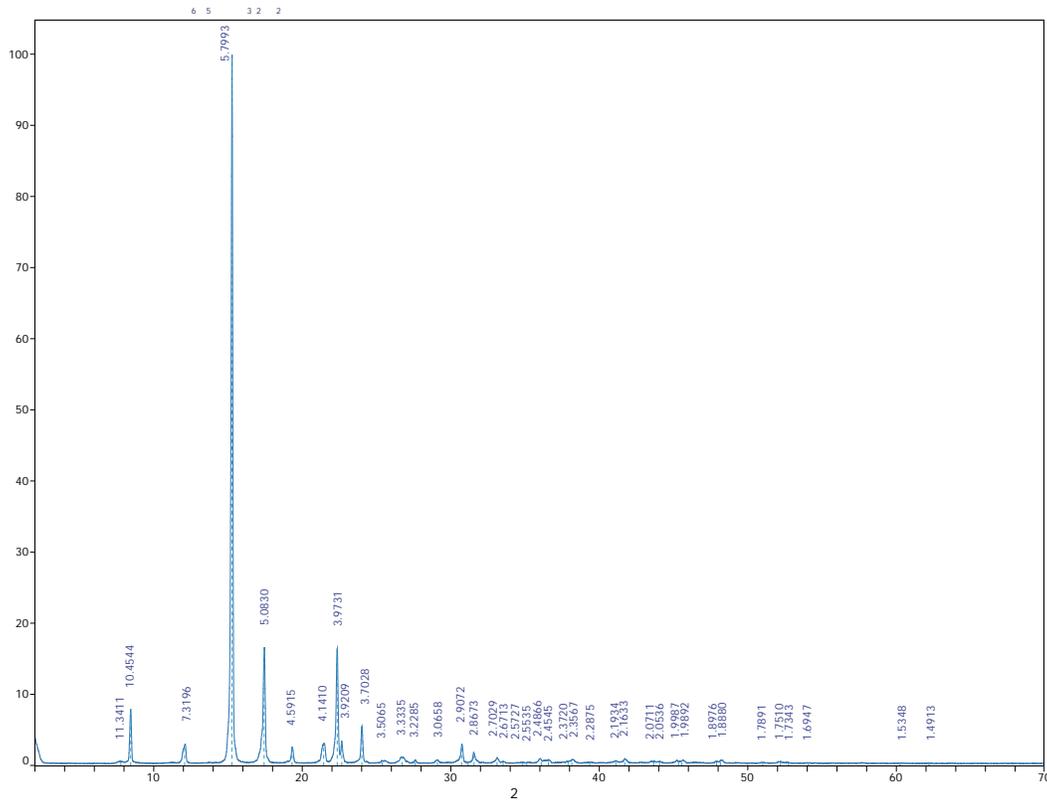
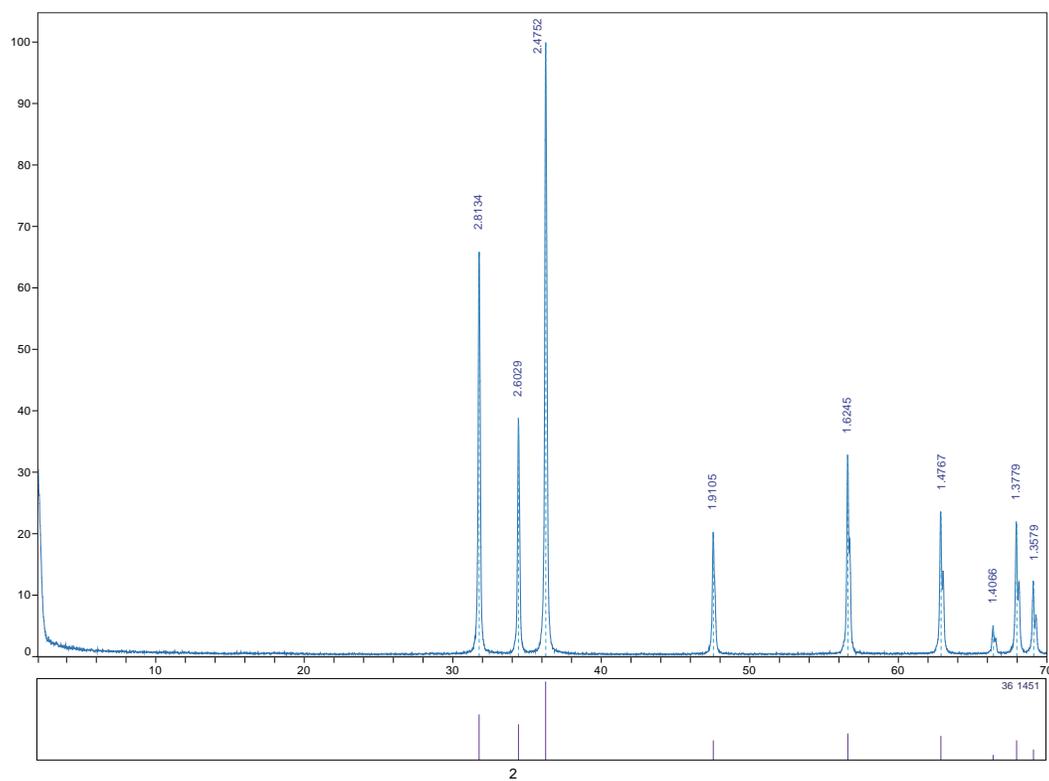
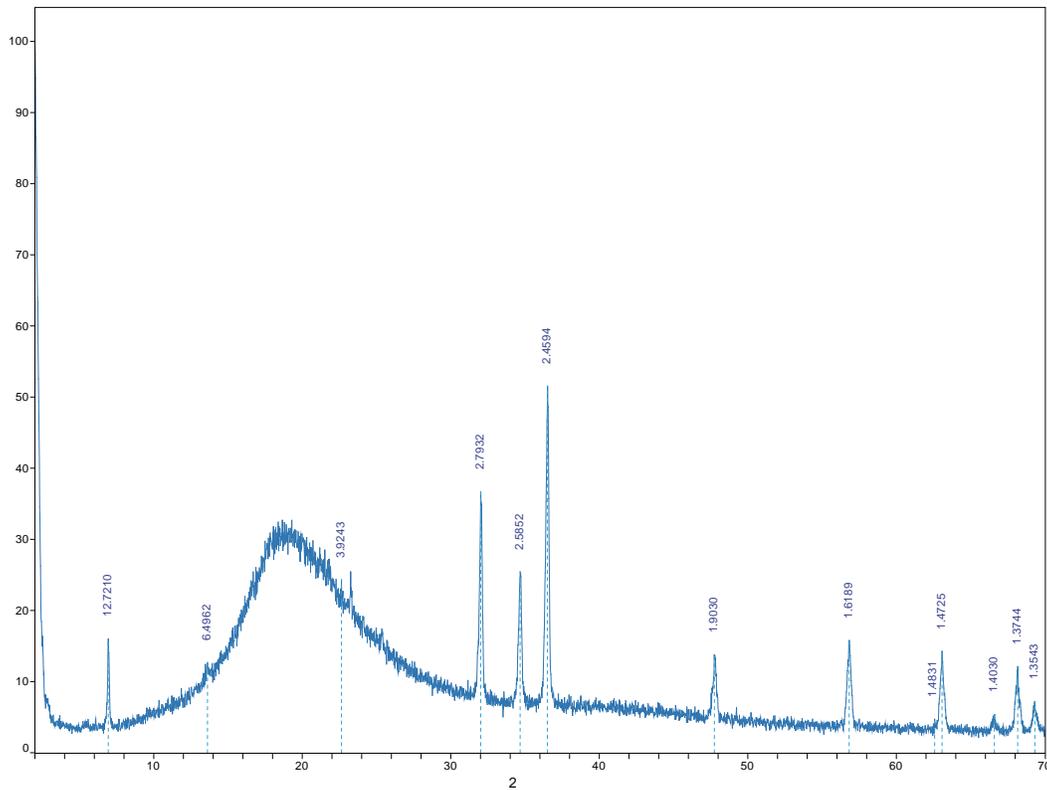


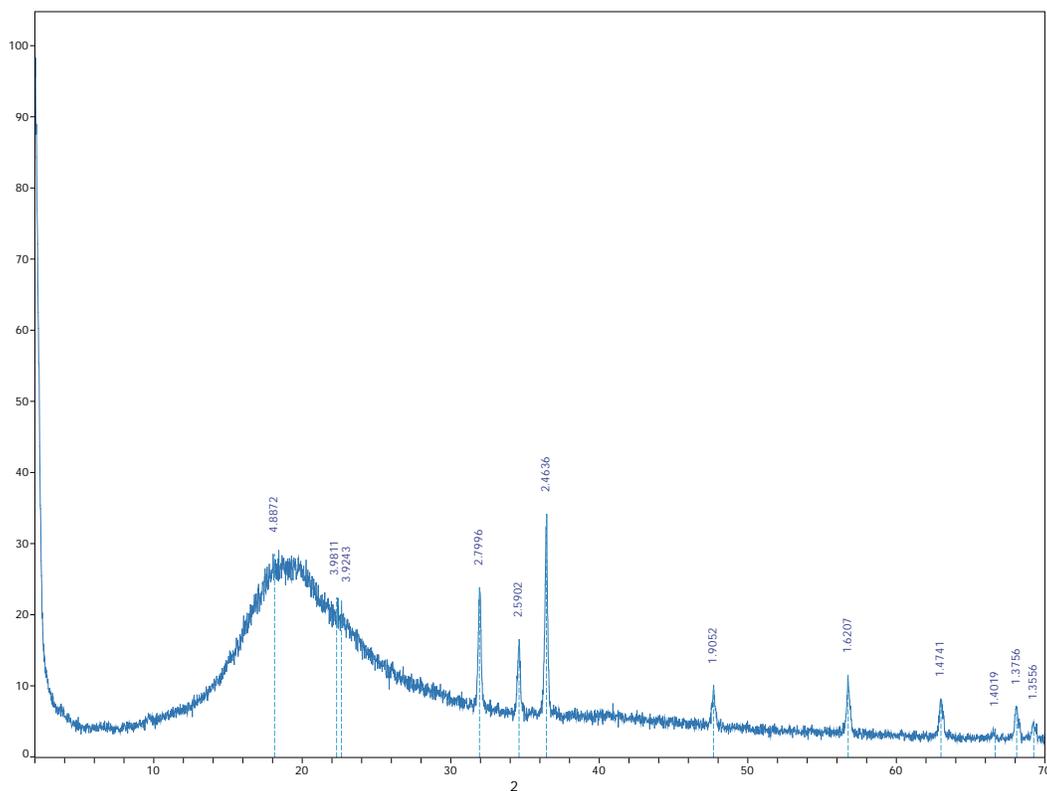
Figura B.1.4. Difractograma de la muestra en polvo del peróxido de dicumilo.



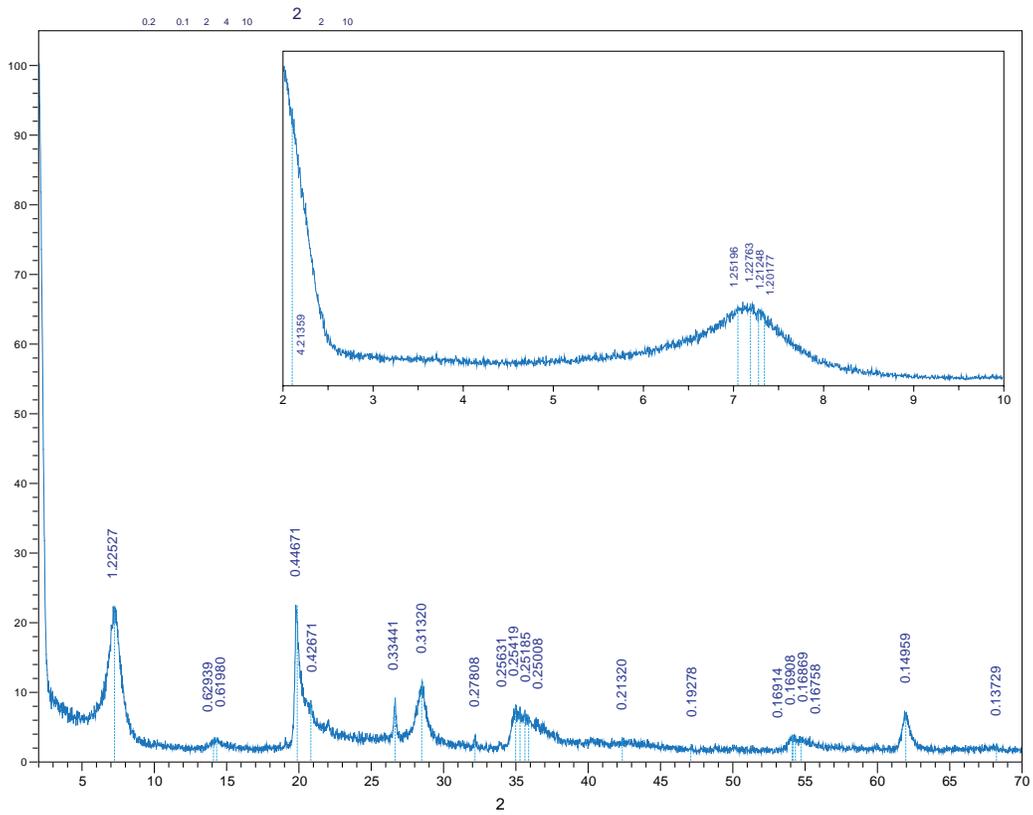
**Figura B.1.5.** Difractograma de la muestra en polvo del óxido de zinc. (Ficha PDF-ICCD: 36-1451)



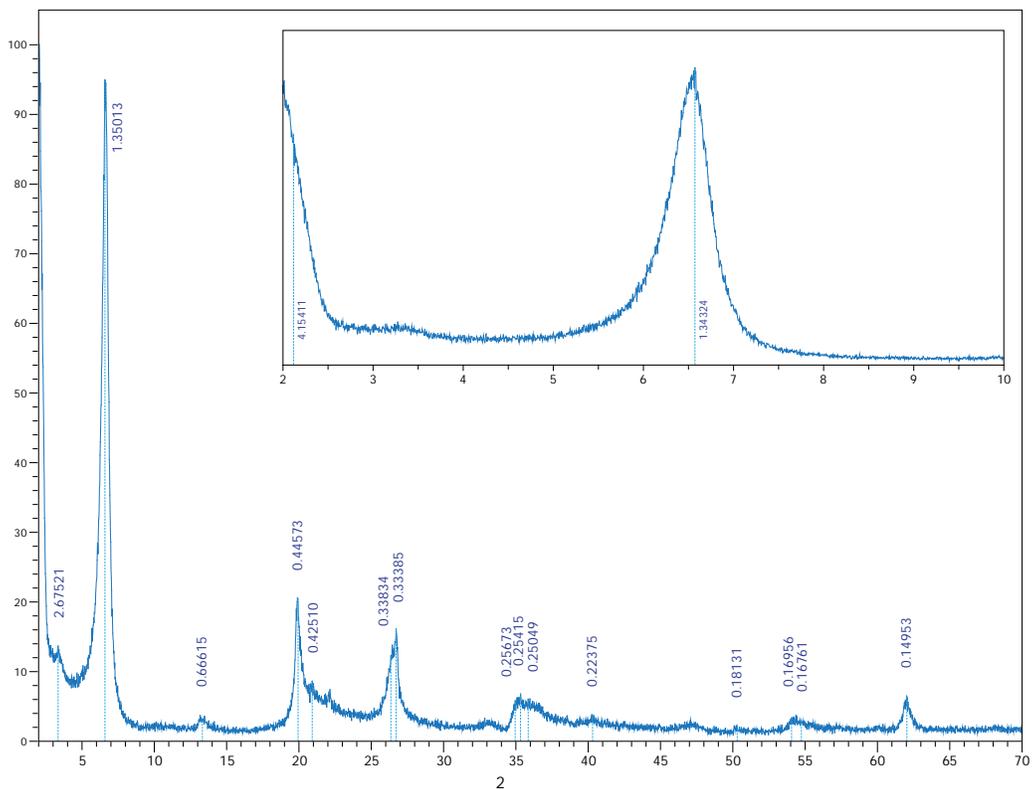
**Figura B.2.1.** Difractograma de una película delgada del nanocompuesto curado parcialmente con el peróxido de dicumilo.



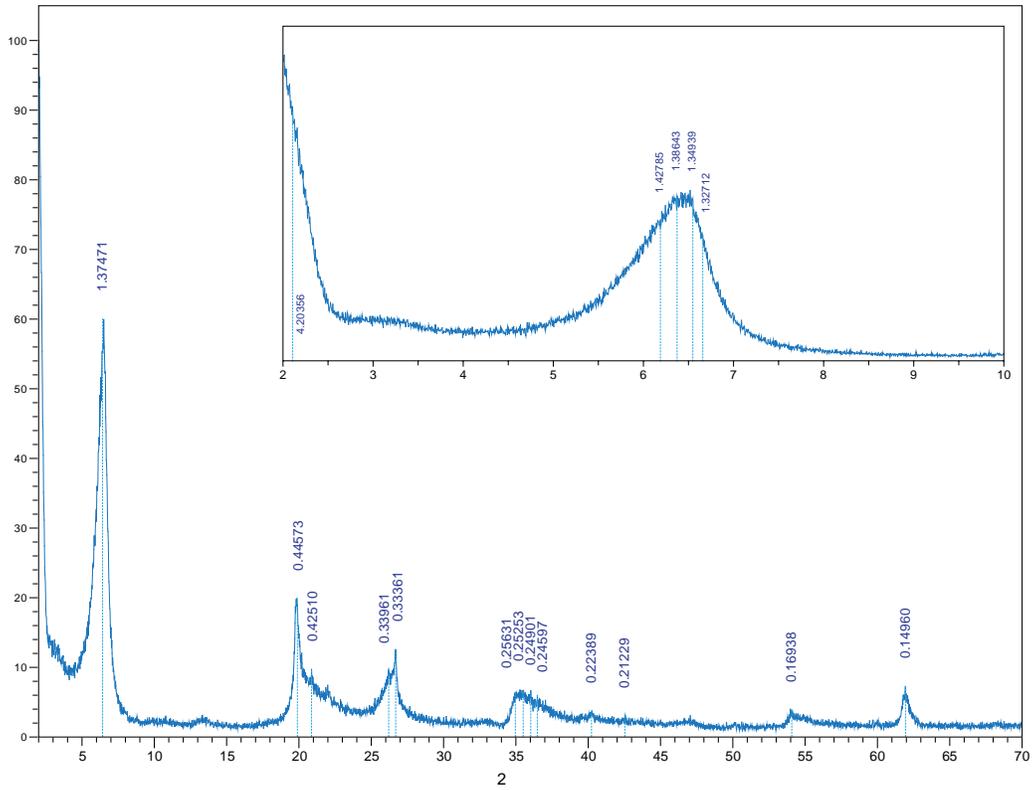
**Figura B.2.2.** Difractograma de una película delgada del nanocompuesto curado con peróxido de dicumilo y azufre.



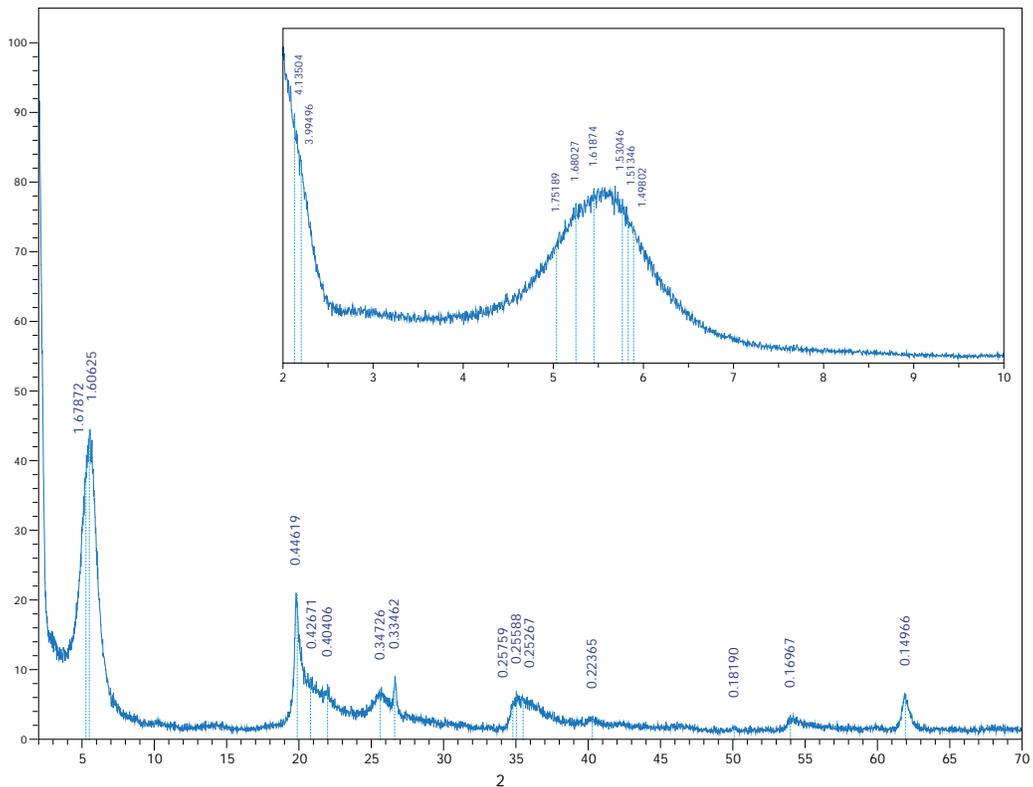
**Figura B.3.1.** Difractograma de la muestra en polvo de la arcilla montmorilonita sódica de Nanocor.



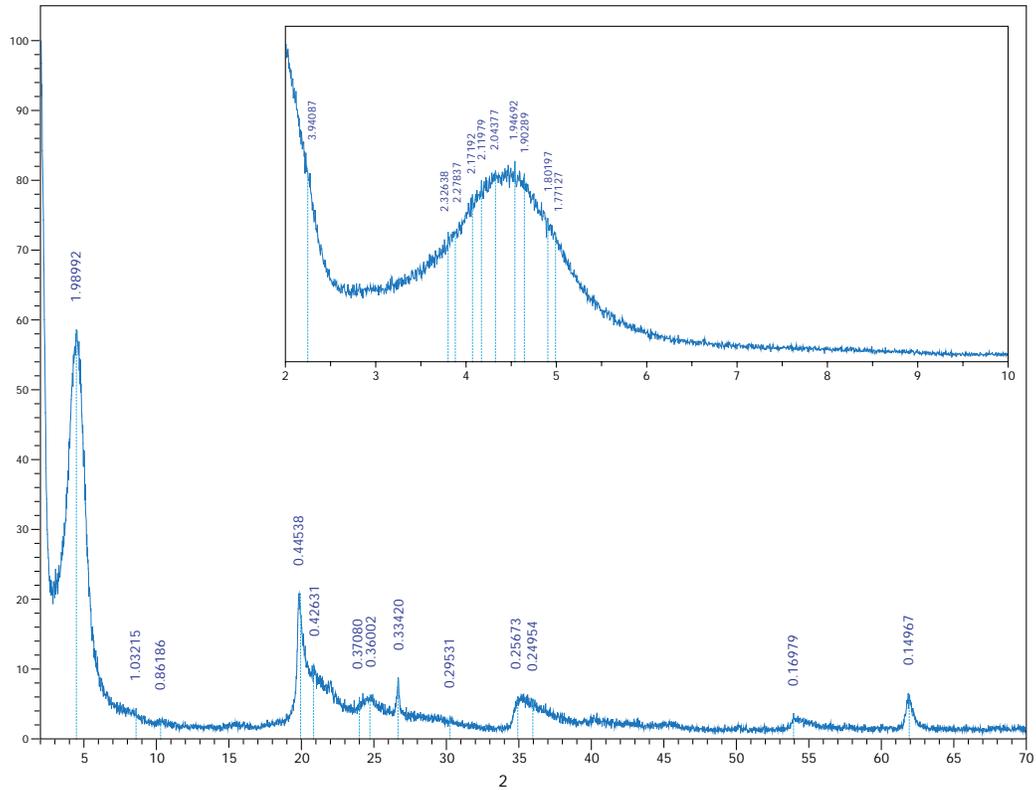
**Figura B.3.2.** Difractograma de la muestra en polvo de la arcilla montmorilonita modificada con la n-undecilamina.



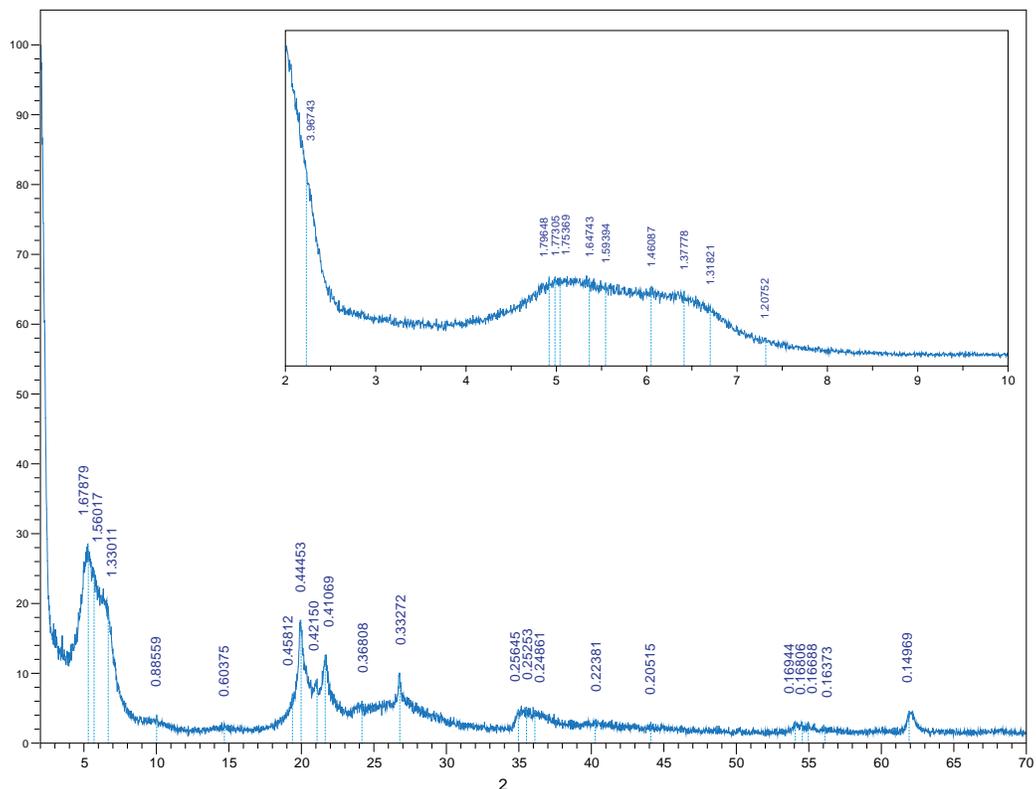
**Figura B.3.3.** Difractograma de la muestra en polvo de la arcilla montmorilonita modificada con la n-dodecilamina.



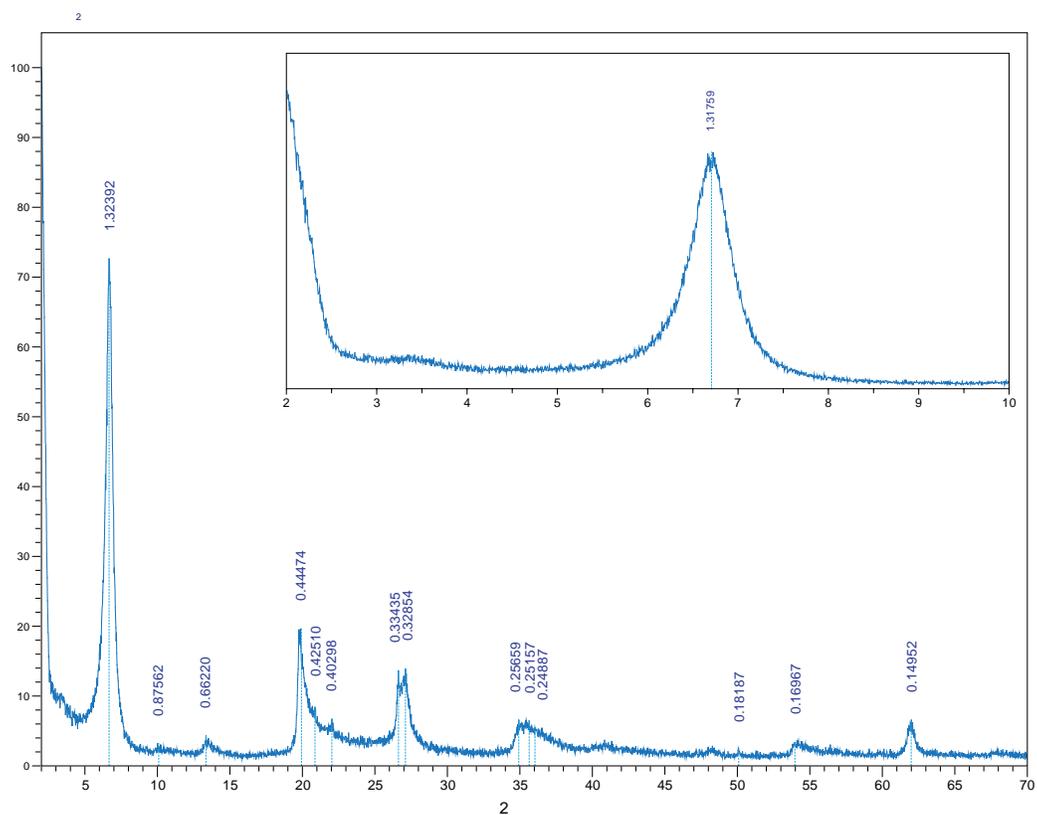
**Figura B.3.4.** Difractograma de la muestra en polvo de la arcilla montmorilonita modificada con la n-tetradecilamina.



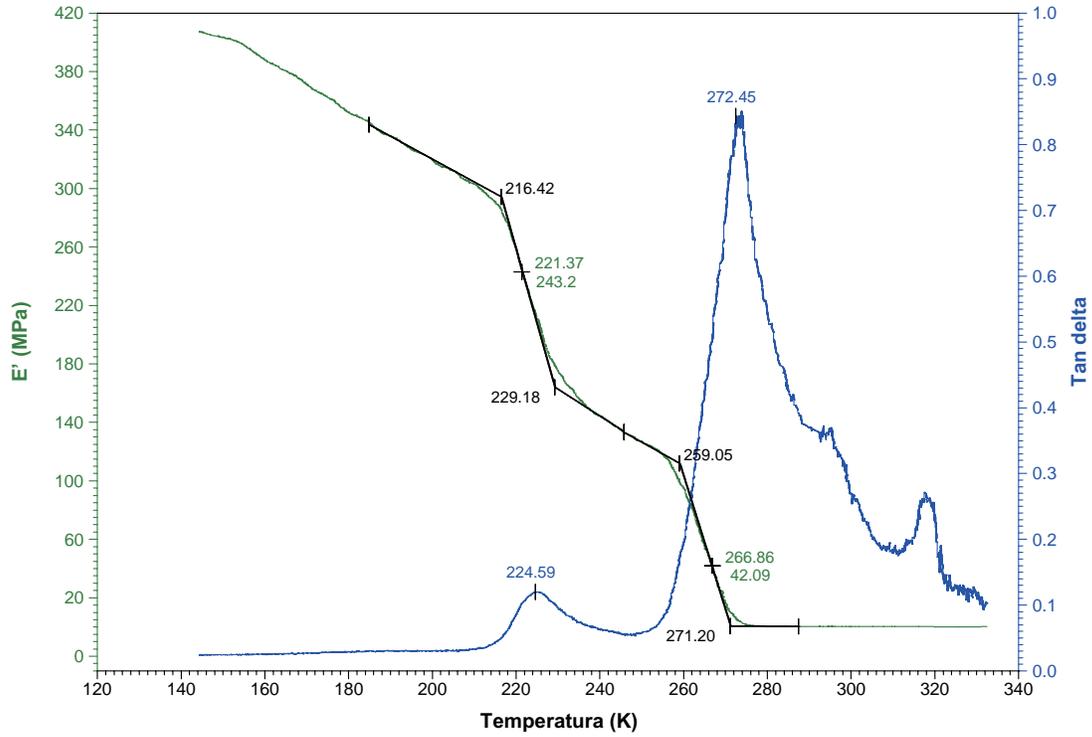
**Figura B.3.5.** Difractograma de la muestra en polvo de la arcilla montmorillonita modificada con la n-octadecilamina.



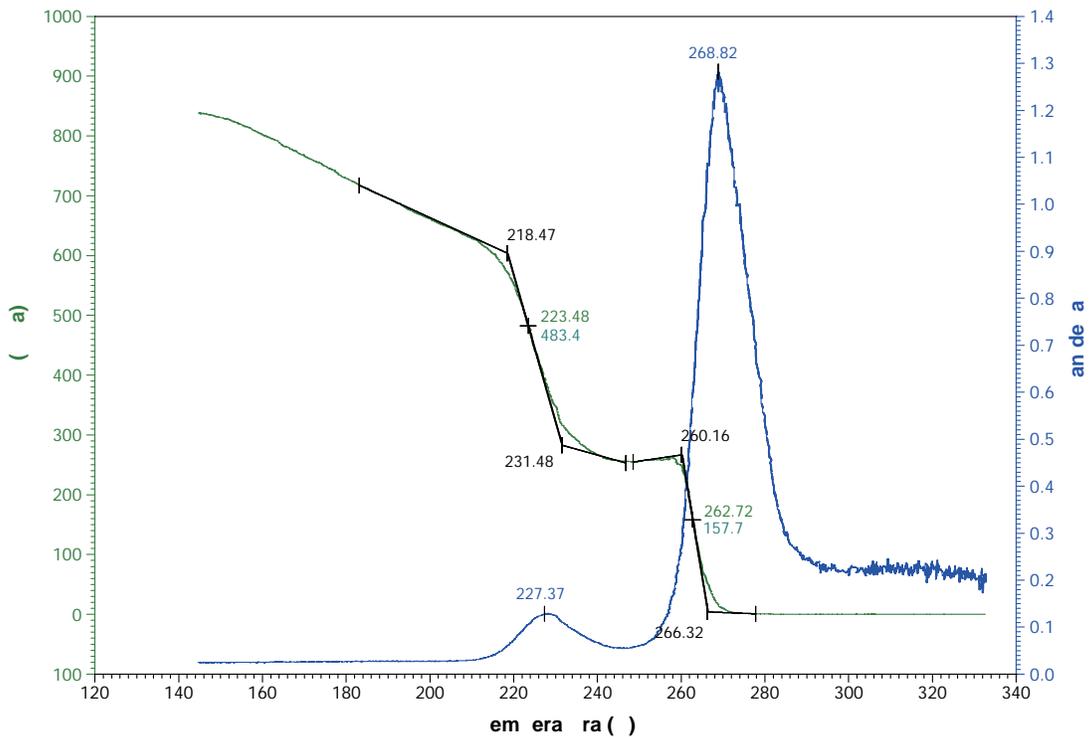
**Figura B.3.6.** Difractograma de la muestra en polvo de la arcilla montmorillonita modificada con la sal del amidoácido comercial Amisoft® HS-11P(F).



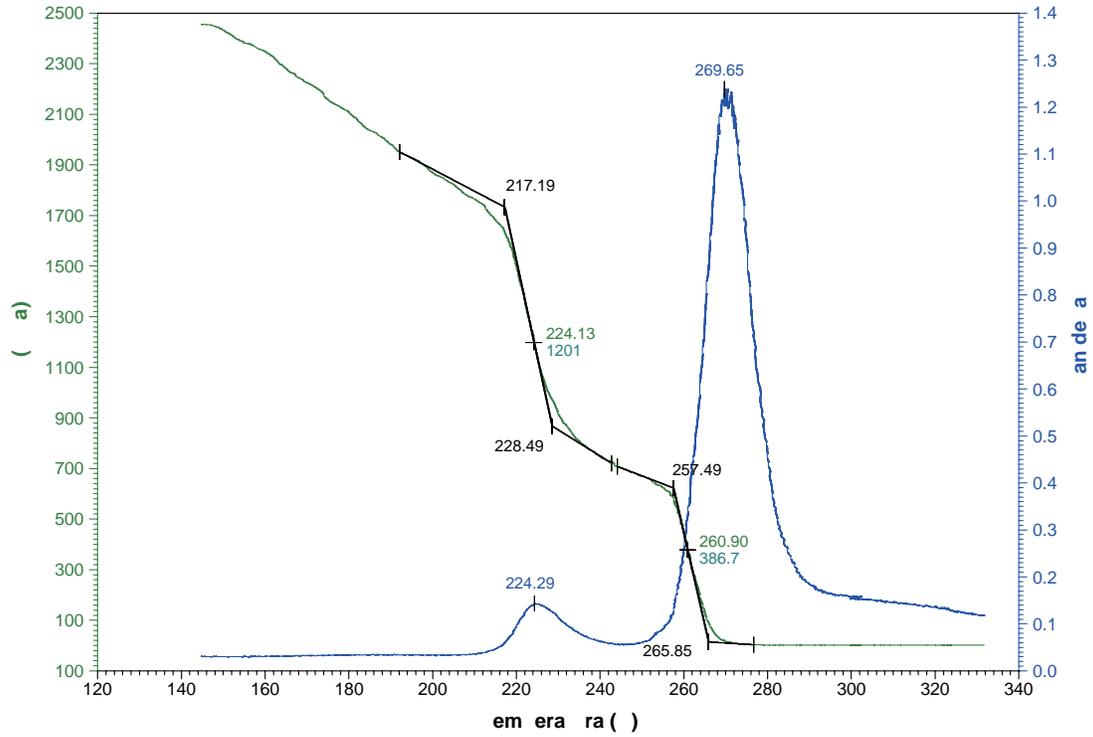
**Figura B.3.7.** Difractograma de la muestra en polvo de la arcilla montmorillonita modificada con la 1,10-decanodiamina.



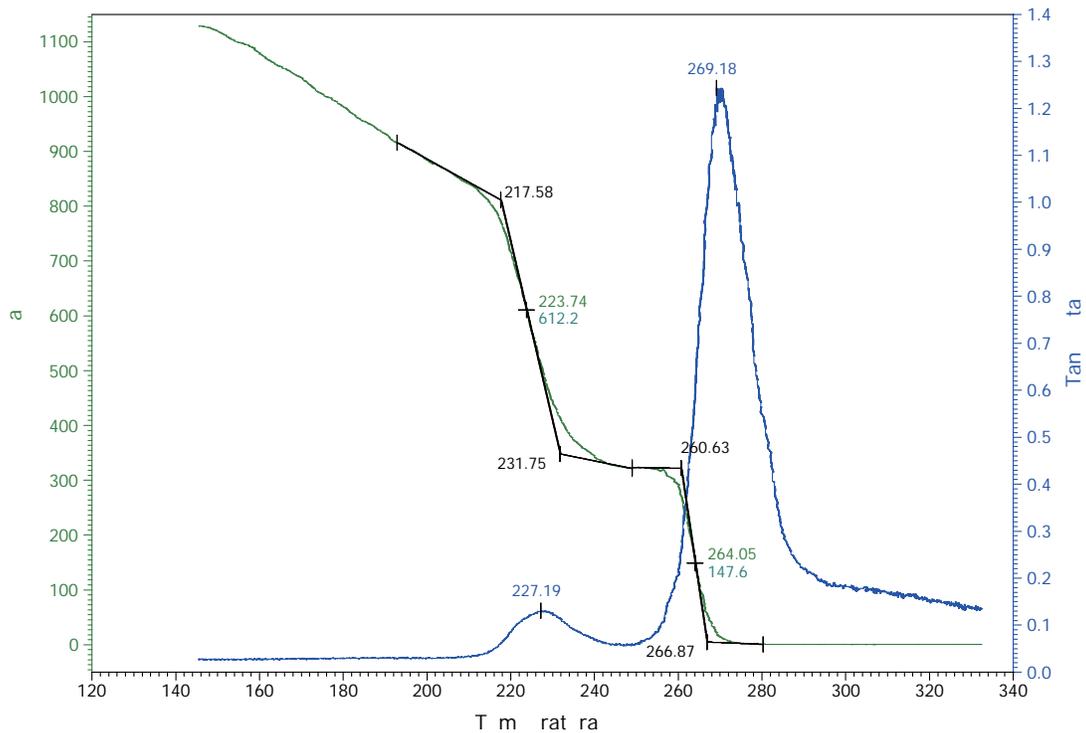
**Anexo C.1.1.** Termograma por análisis mecánico dinámico de E' y tan  $\delta$  de la muestra C<sub>R</sub>. (Muestra: 9.7086 x 6.6000 x 0.3900 mm)



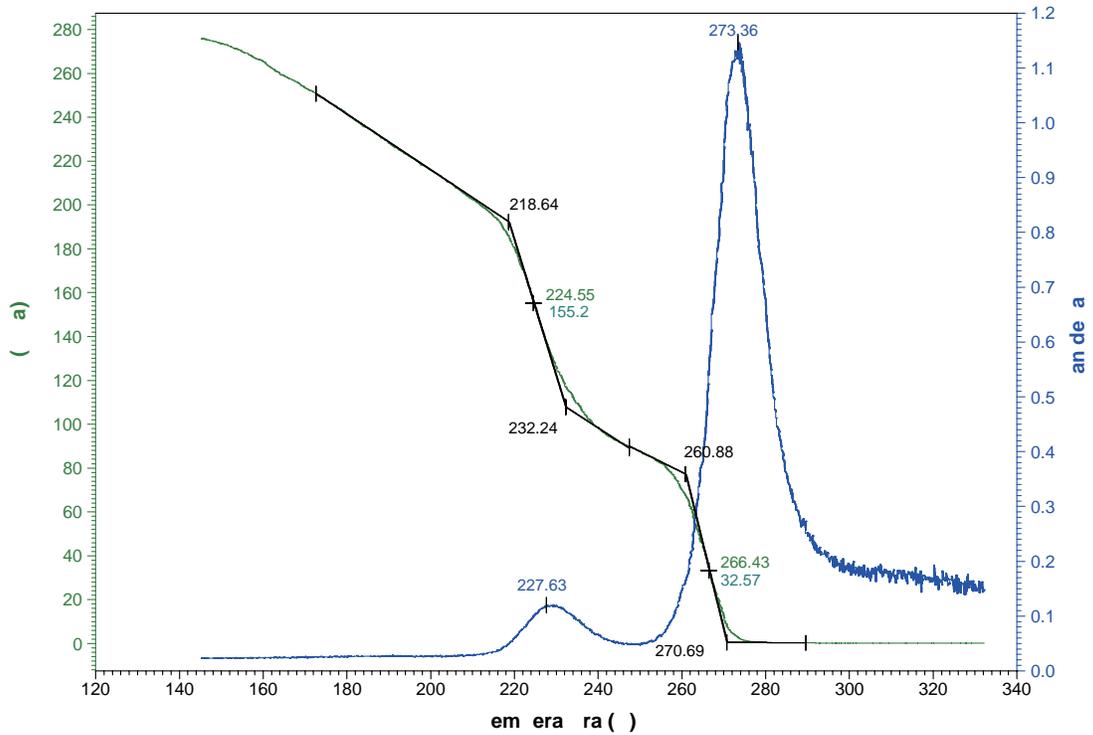
**Anexo C.1.2.** Termograma por análisis mecánico dinámico de E' y tan  $\delta$  de la muestra NC-MMT-3. (Muestra: 10.5166 x 6.7000 x 0.3500 mm)



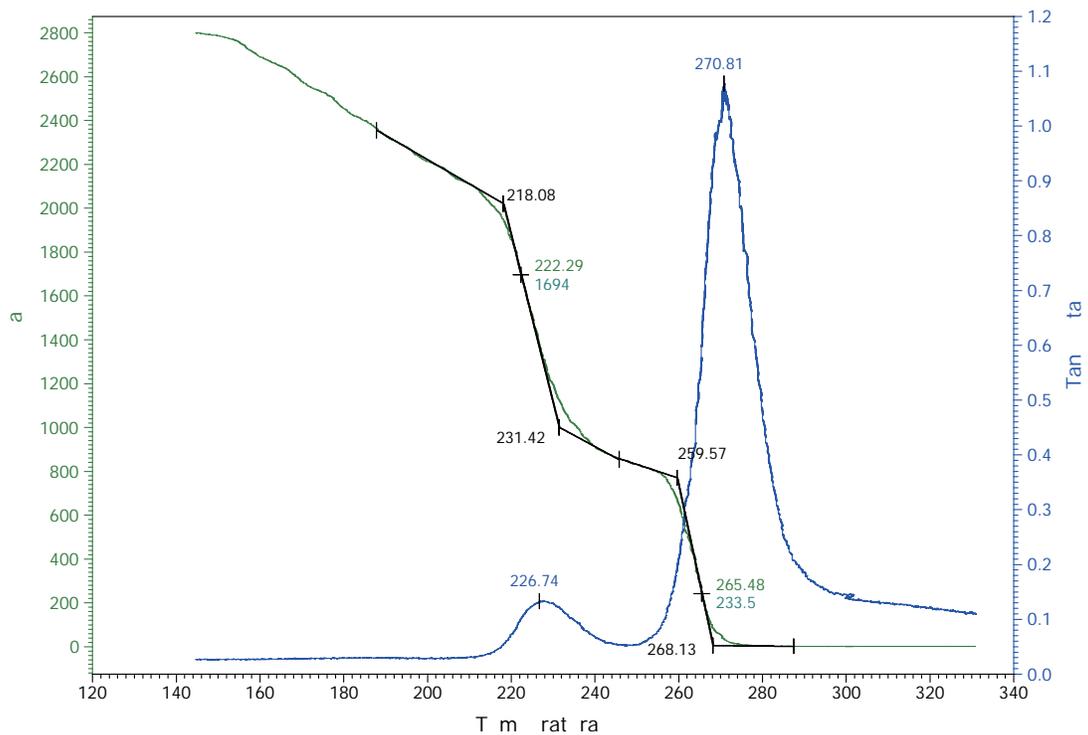
**Anexo C.1.3.** Termograma por análisis mecánico dinámico de  $E'$  y  $\tan \delta$  de la muestra NC-MMT-5. (Muestra: 9.6706 x 6.6600 x 0.5400 mm)



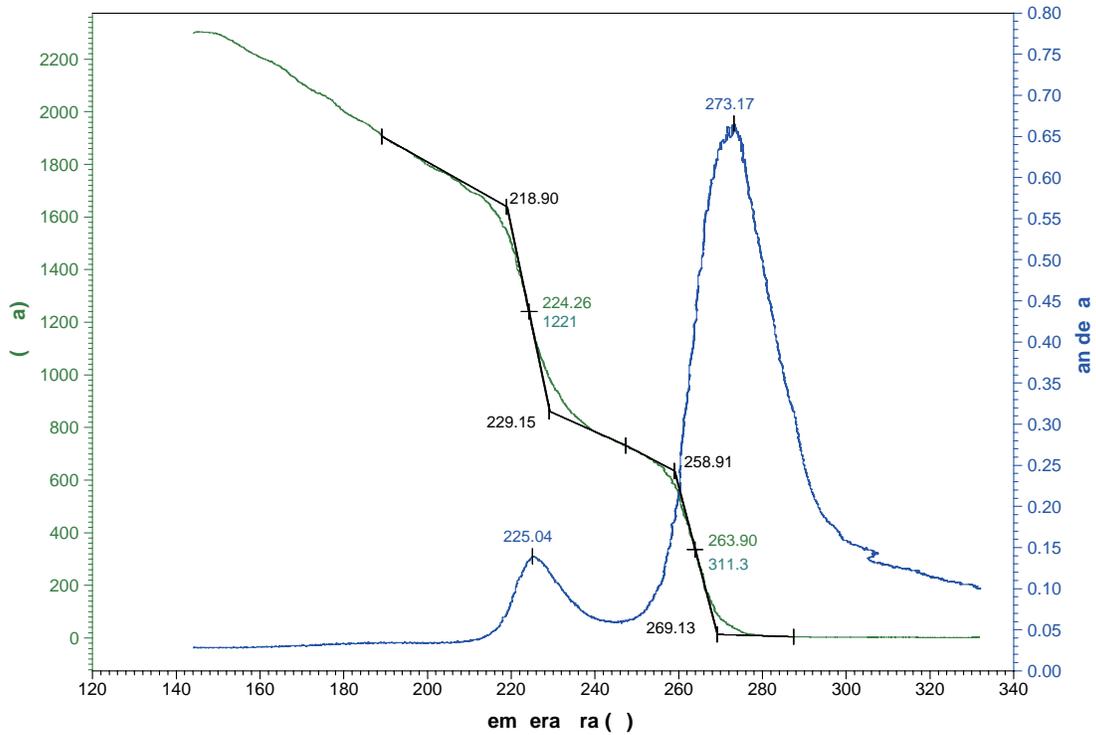
**Anexo C.1.4.** Termograma por análisis mecánico dinámico de  $E'$  y  $\tan \delta$  de la muestra NC-MMT-7. (Muestra: 10.0410 x 6.2400 x 0.4300 mm)



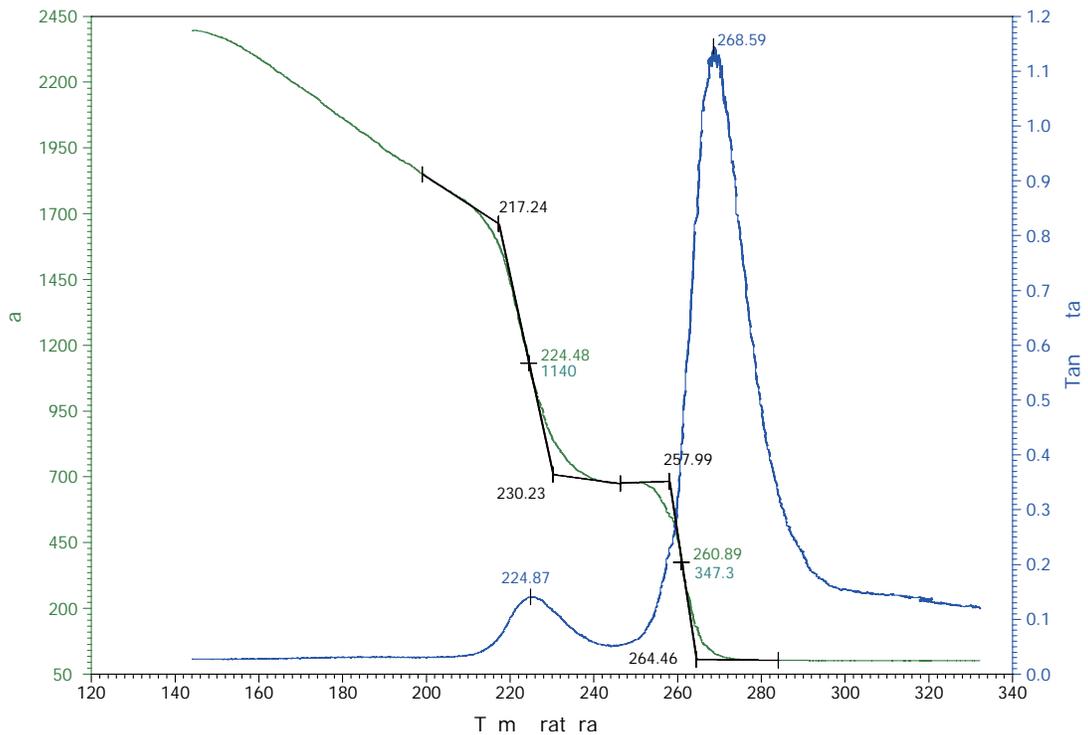
**Anexo C.1.5.** Termograma por análisis mecánico dinámico de E' y tan δ de la muestra NC<sub>UDA-3</sub>. (Muestra: 8.5217 x 5.9500 x 0.4000 mm)



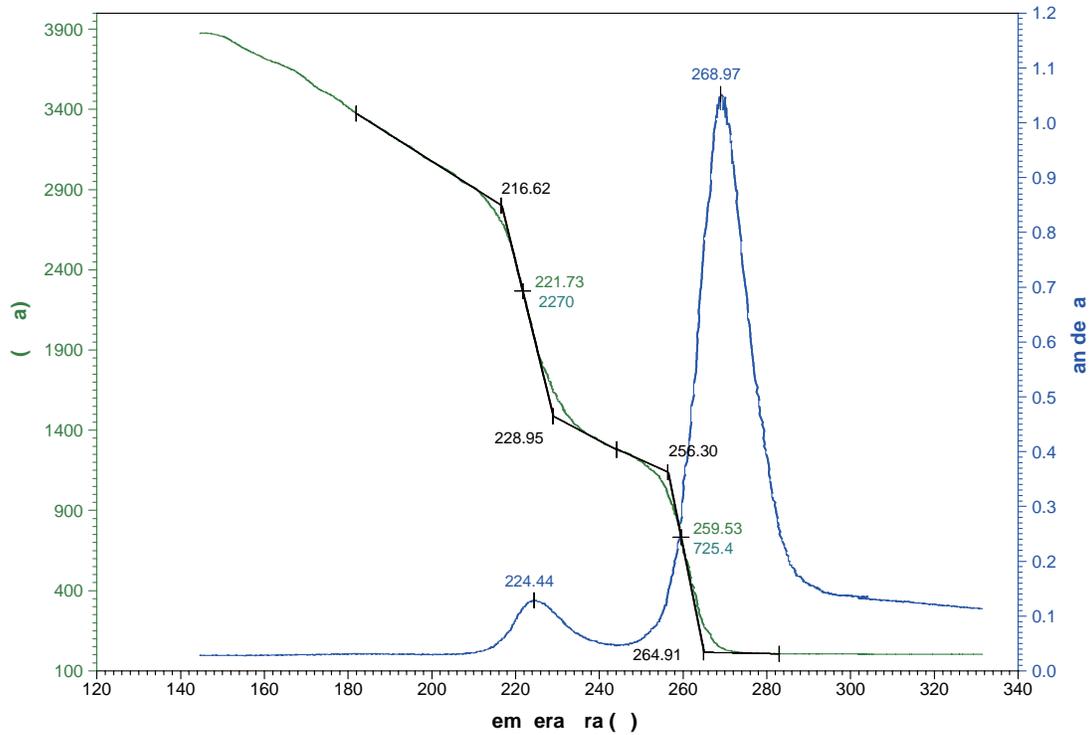
**Anexo C.1.6.** Termograma por análisis mecánico dinámico de E' y tan δ de la muestra NC<sub>UDA-5</sub>. (Muestra: 9.7579 x 6.6000 x 0.3900 mm)



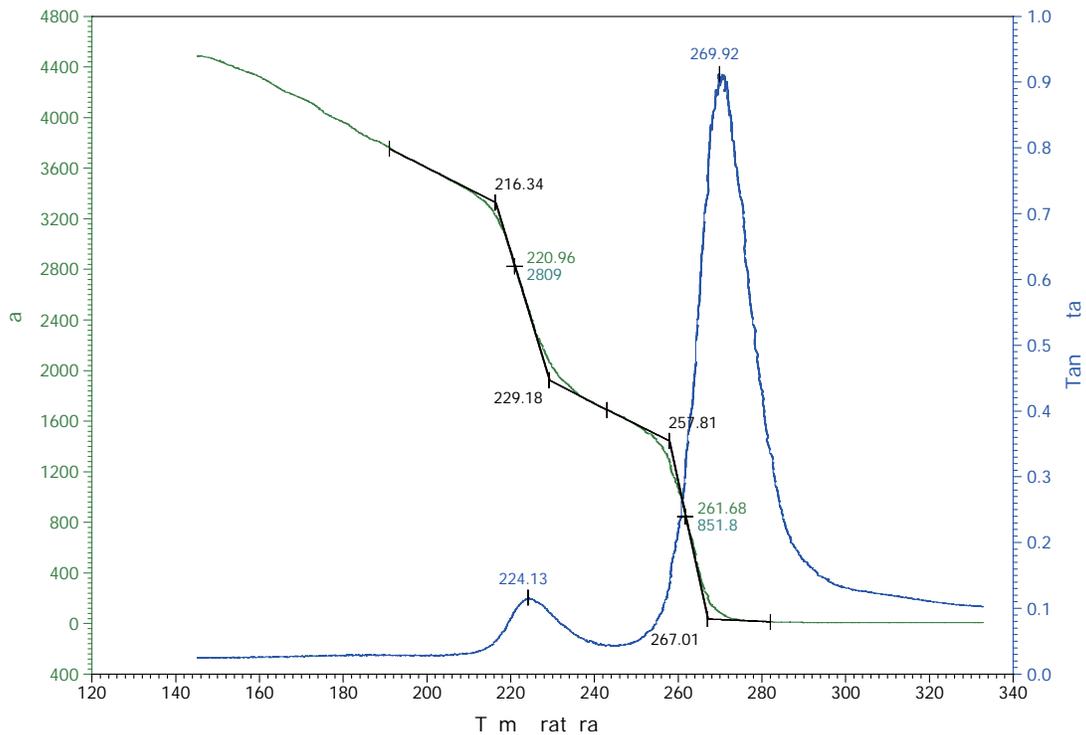
**Anexo C.1.7.** Termograma por análisis mecánico dinámico de E' y tan δ de la muestra NC<sub>UDA-7</sub> (Muestra: 9.0600 x 5.2000 x 0.4800 mm)



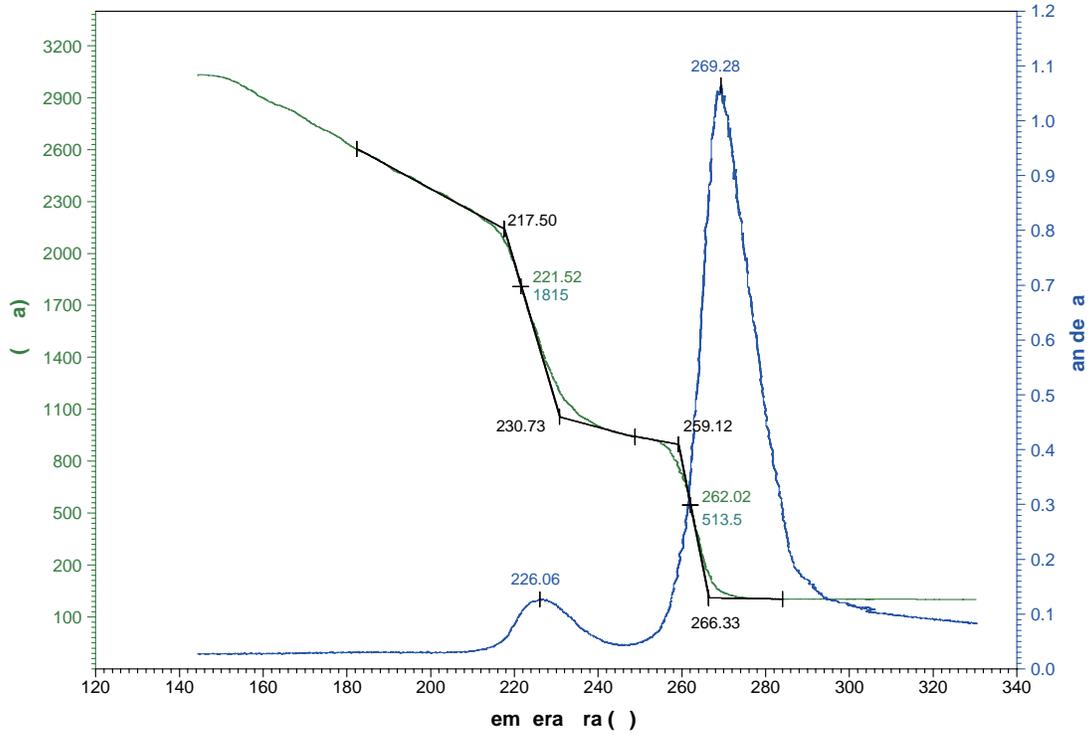
**Anexo C.1.8.** Termograma por análisis mecánico dinámico de E' y tan δ de la muestra NC<sub>DDA-3</sub> (Muestra: 10.3775 x 6.2700 x 0.4500 mm)



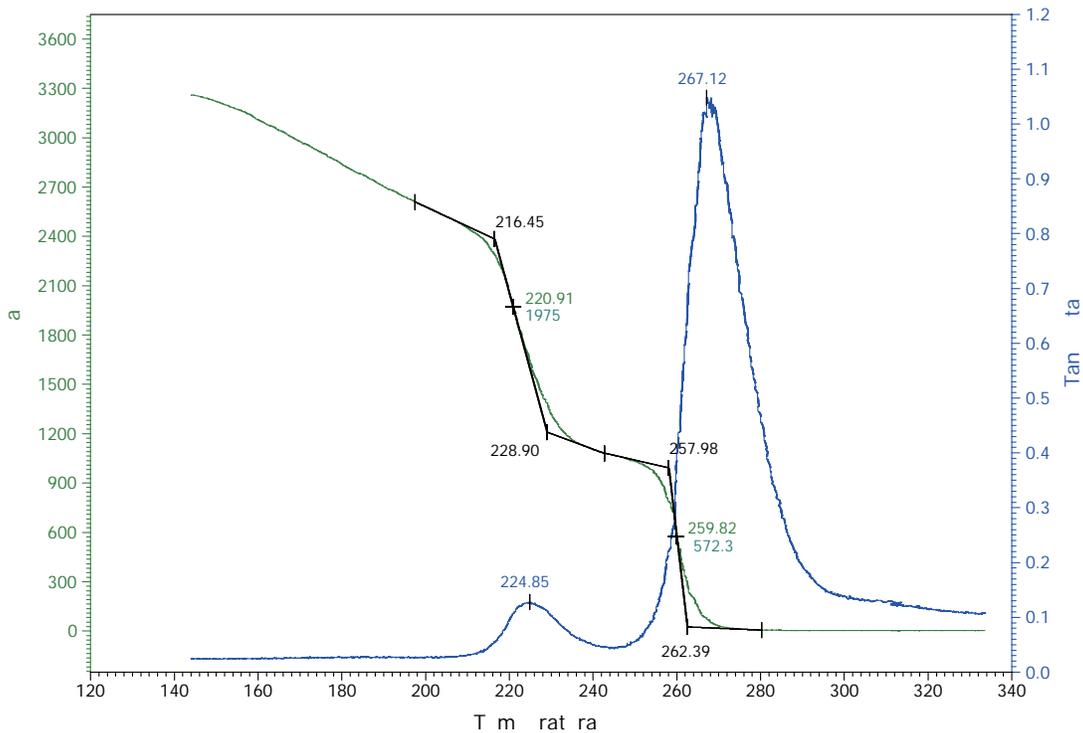
**Anexo C.1.9.** Termograma por análisis mecánico dinámico de E' y tan δ de la muestra NC<sub>DDA-5</sub>. (Muestra: 9.9893 x 6.2700 x 0.4700 mm)



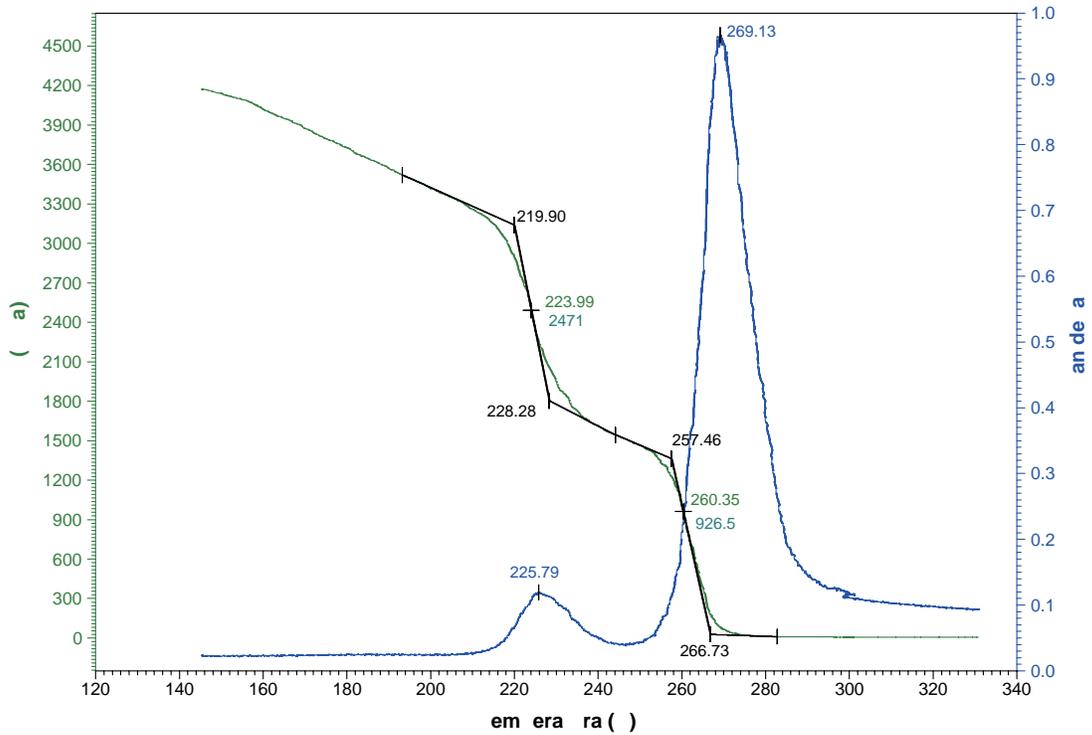
**Anexo C.1.10.** Termograma por análisis mecánico dinámico de E' y tan δ de la muestra NC<sub>DDA-7</sub>. (Muestra: 10.1773 x 6.4800 x 0.3600 mm)



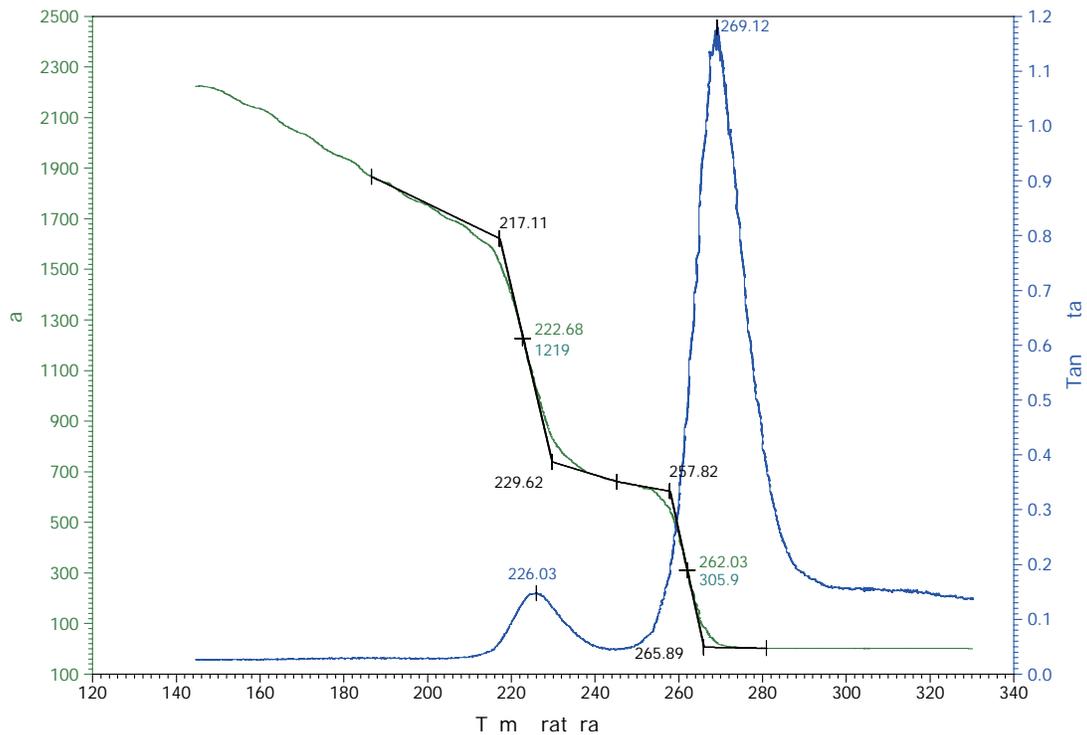
**Anexo C.1.11.** Termograma por análisis mecánico dinámico de  $E'$  y  $\tan \delta$  de la muestra NC<sub>TDA-3</sub>. (Muestra: 11.4143 x 6.4100 x 0.4400 mm)



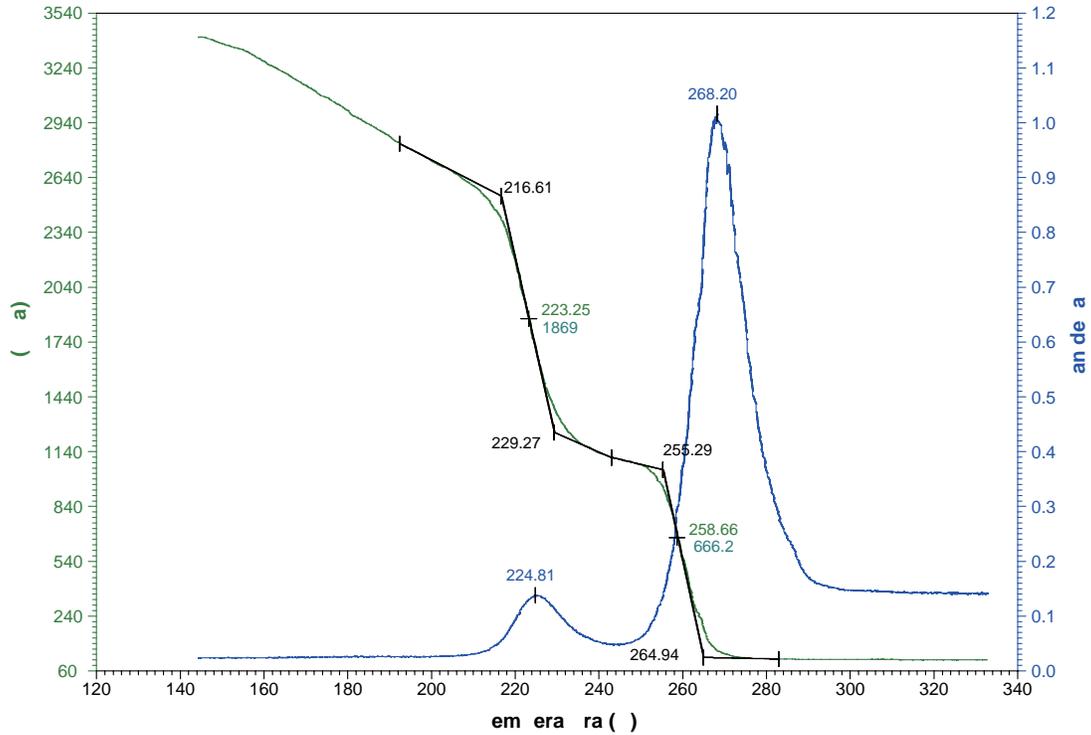
**Anexo C.1.12.** Termograma por análisis mecánico dinámico de  $E'$  y  $\tan \delta$  de la muestra NC<sub>TDA-5</sub>. (Muestra: 10.3480 x 5.7400 x 0.3100 mm)



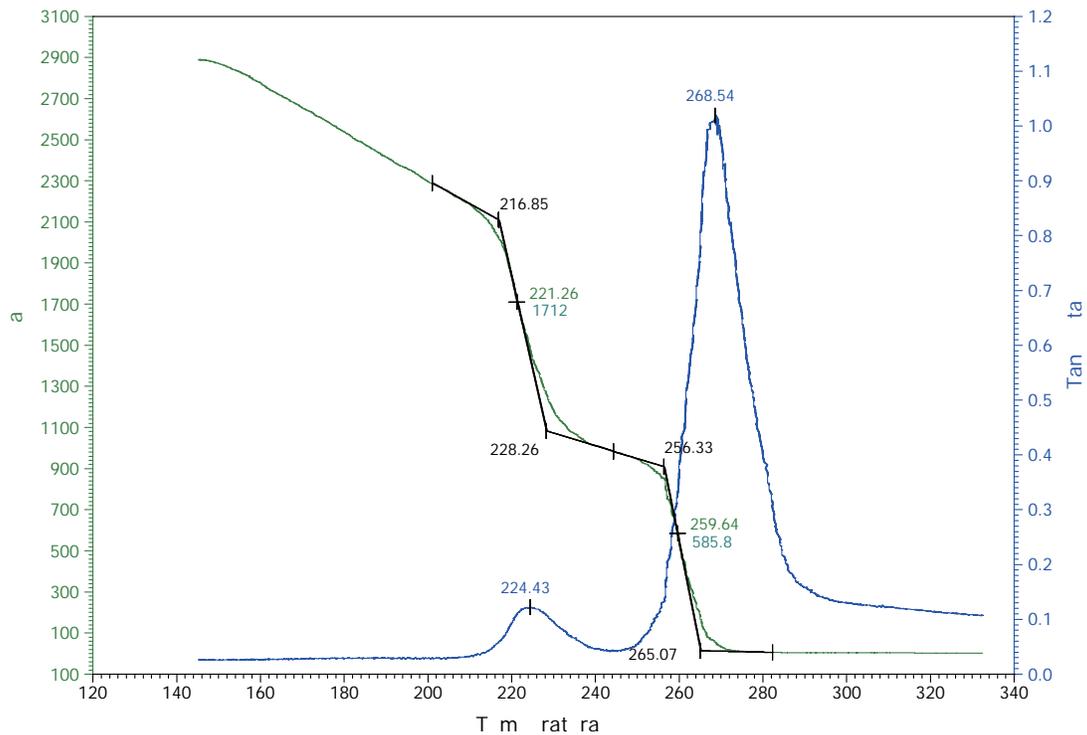
**Anexo C.1.13.** Termograma por análisis mecánico dinámico de E' y tan δ de la muestra NC<sub>TDA-7</sub>. (Muestra: 10.1976 x 6.0400 x 0.3400 mm)



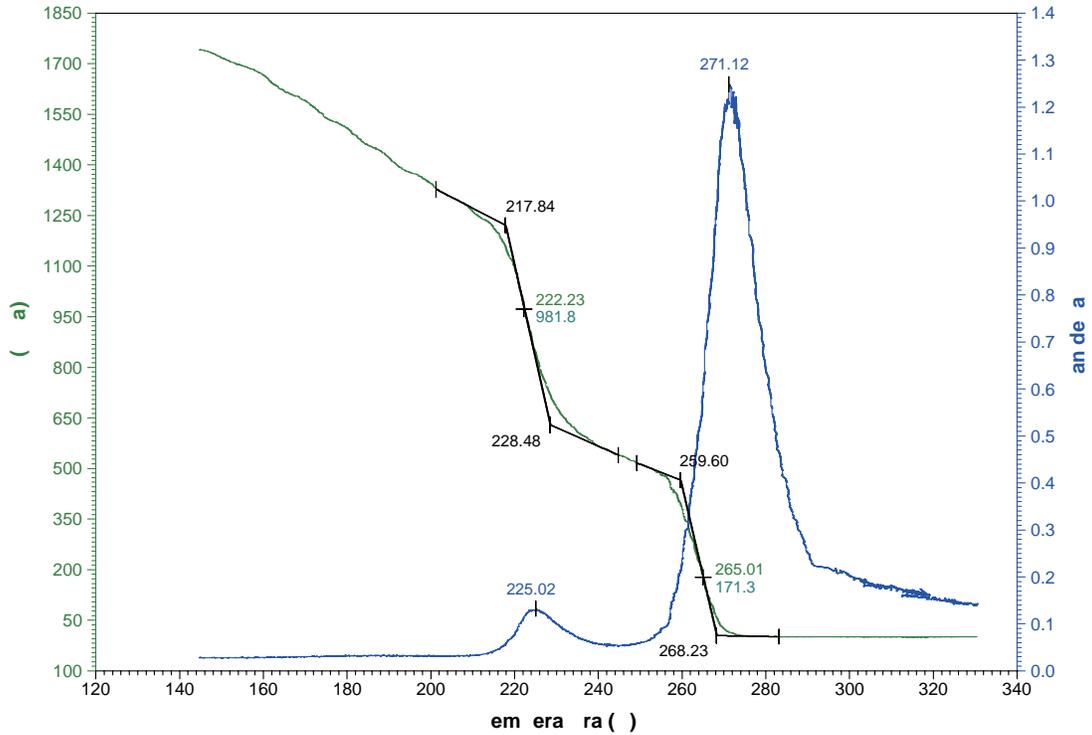
**Anexo C.1.14.** Termograma por análisis mecánico dinámico de E' y tan δ de la muestra NC<sub>ODA-3</sub>. (Muestra: 9.2240 x 5.4400 x 0.3800 mm)



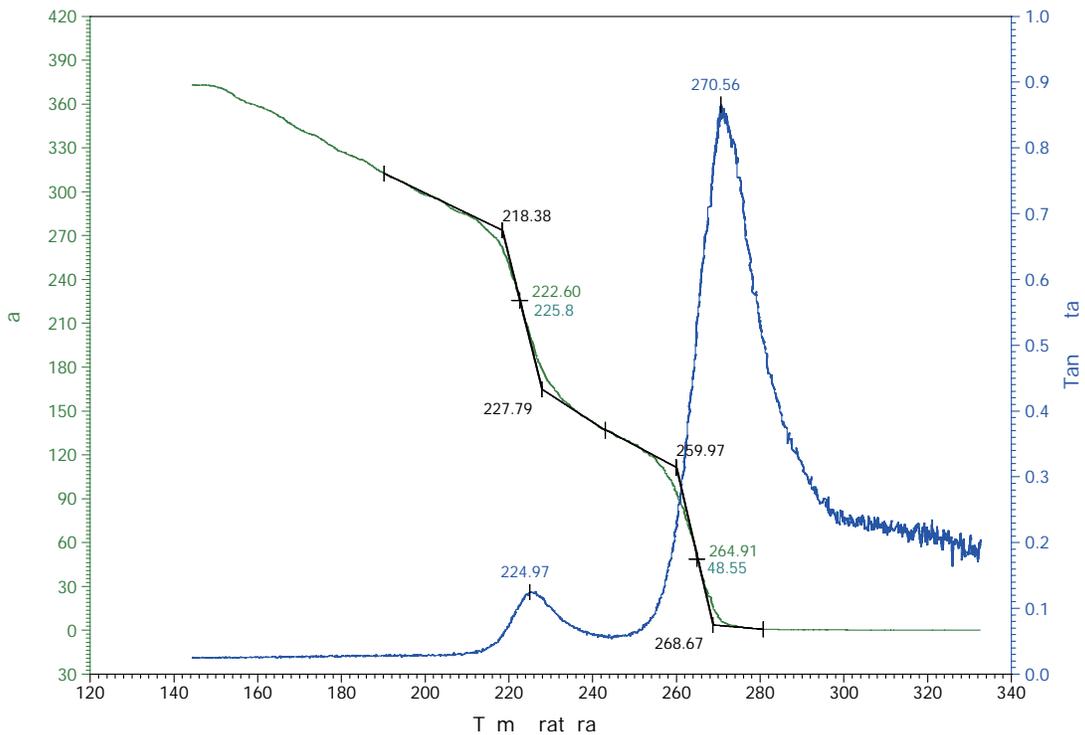
**Anexo C.1.15.** Termograma por análisis mecánico dinámico de  $E'$  y  $\tan \delta$  de la muestra  $NC_{ODA-5}$  (Muestra: 9.4139 x 6.0000 x 0.2800 mm)



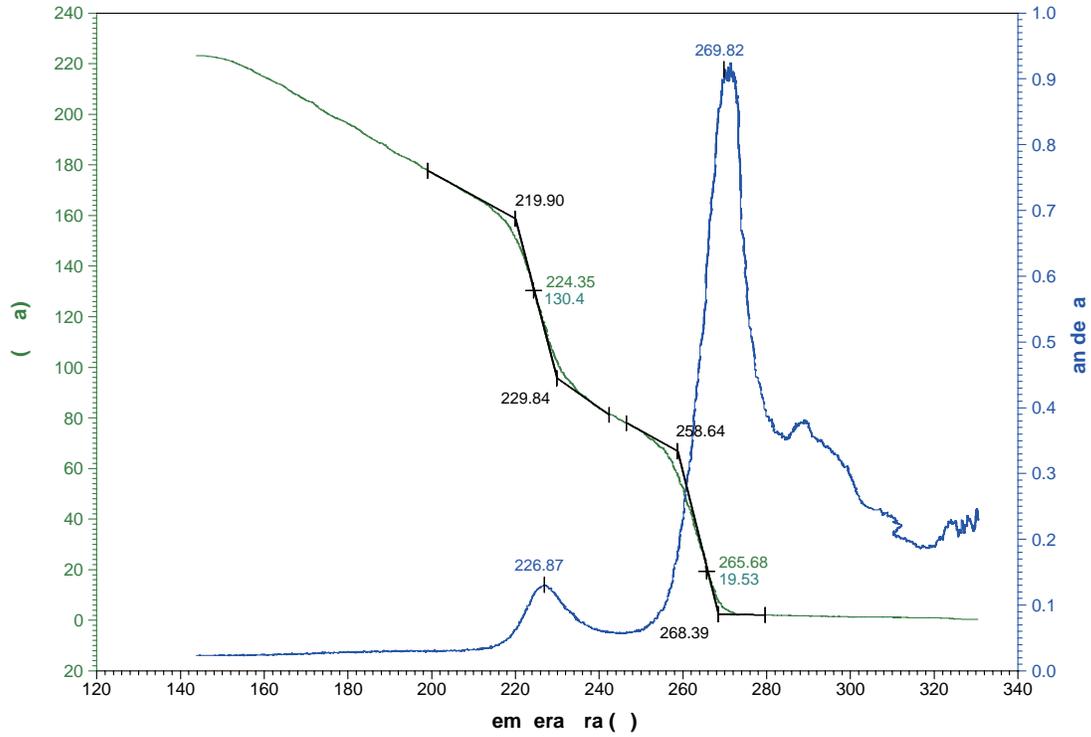
**Anexo C.1.16.** Termograma por análisis mecánico dinámico de  $E'$  y  $\tan \delta$  de la muestra  $NC_{ODA-7}$  (Muestra: 10.5835 x 5.9500 x 0.3700 mm)



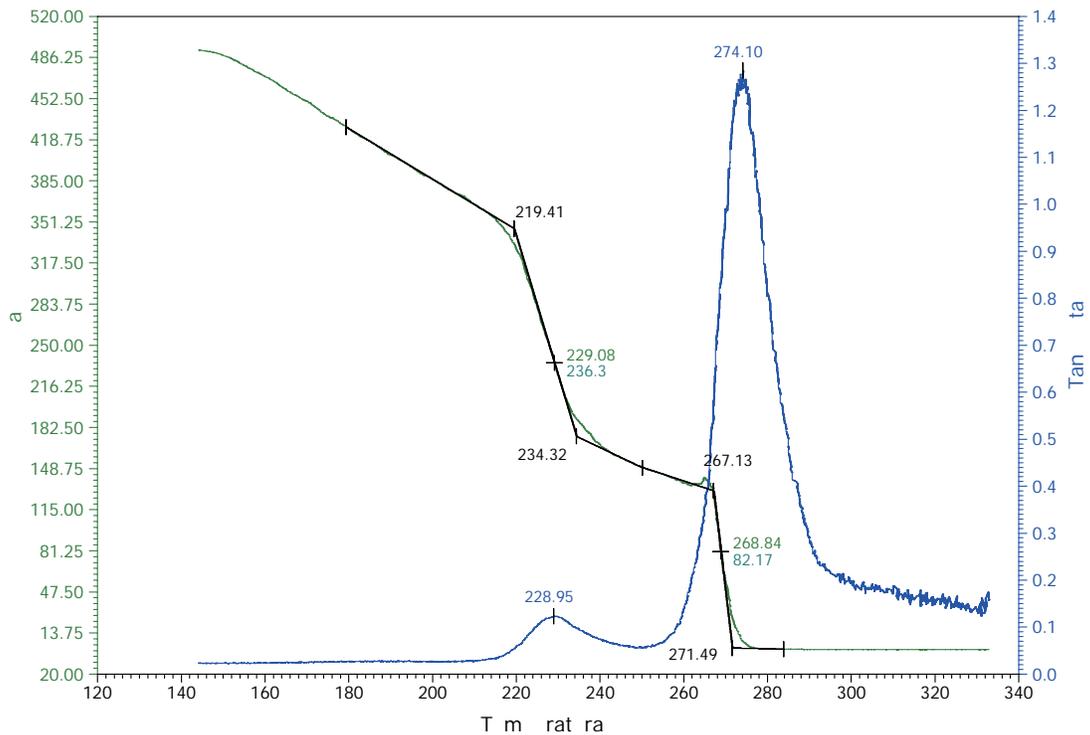
**Anexo C.1.17.** Termograma por análisis mecánico dinámico de  $E'$  y  $\tan \delta$  de la muestra NC<sub>AHS-3</sub>. (Muestra: 9.3545 x 5.9200 x 0.4200 mm)



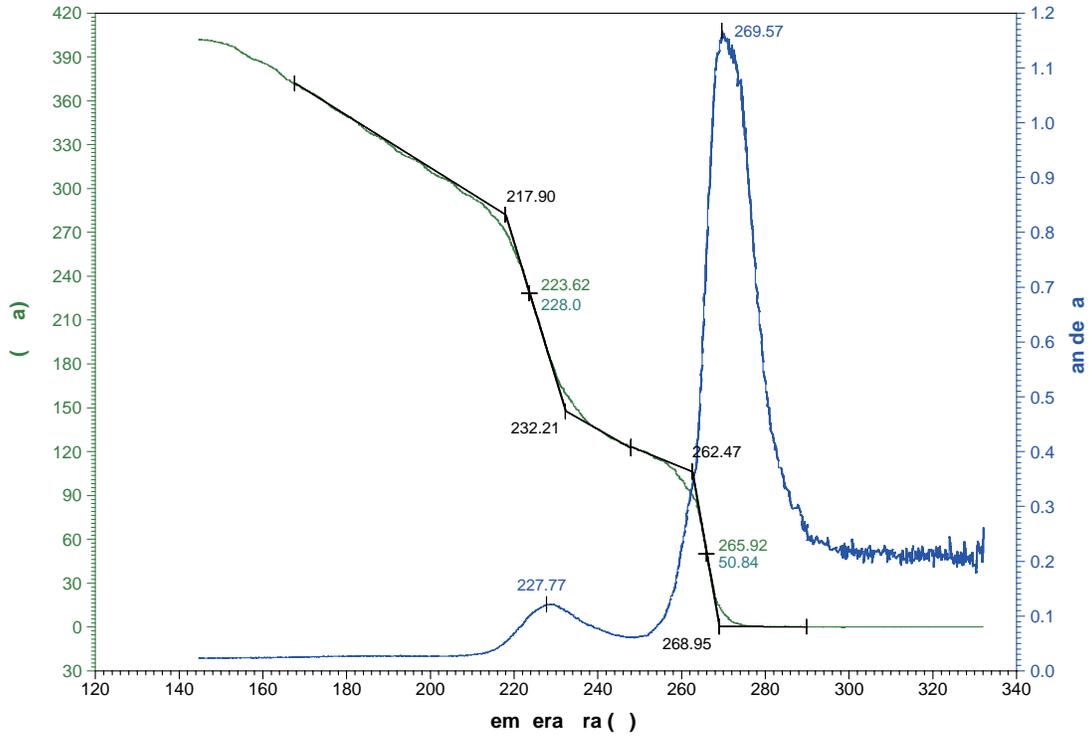
**Anexo C.1.18.** Termograma por análisis mecánico dinámico de  $E'$  y  $\tan \delta$  de la muestra NC<sub>AHS-5</sub>. (Muestra: 9.6185 x 6.2400 x 0.3300 mm)



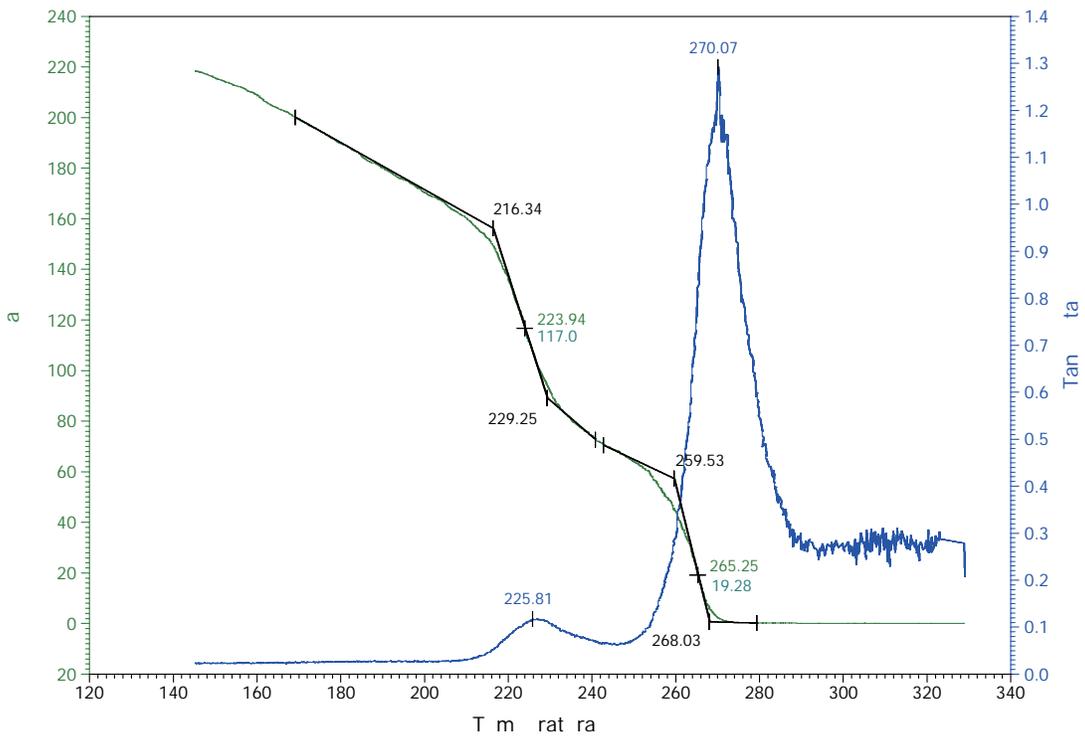
**Anexo C.1.19.** Termograma por análisis mecánico dinámico de  $E'$  y  $\tan \delta$  de la muestra  $NC_{AHS-7}$  (Muestra: 10.2279 x 6.5600 x 0.3700 mm)



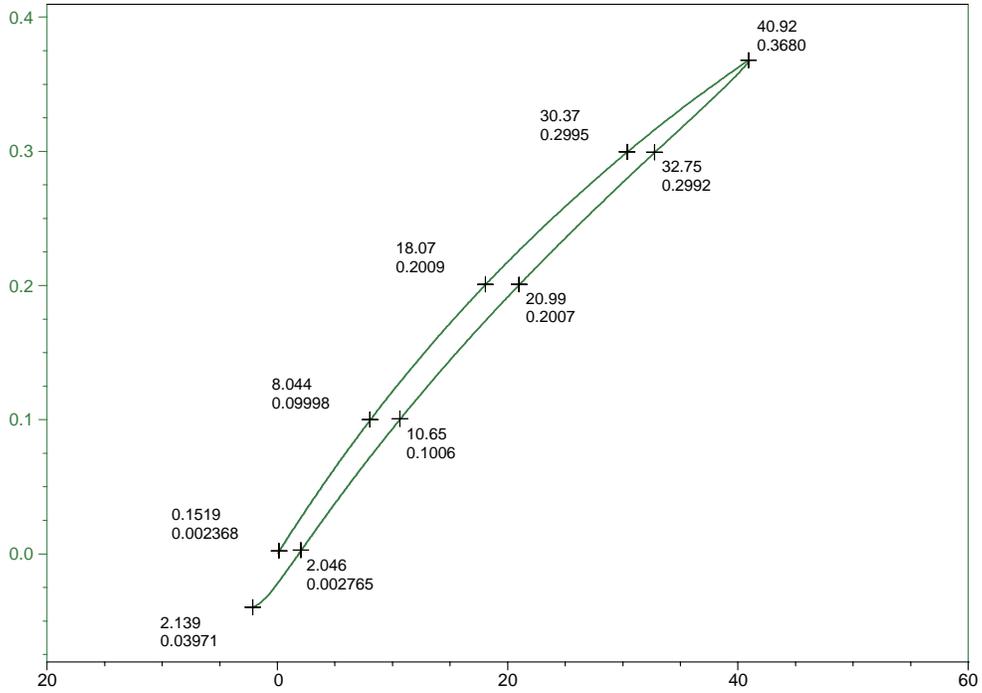
**Anexo C.1.20.** Termograma por análisis mecánico dinámico de  $E'$  y  $\tan \delta$  de la muestra  $NC_{DAD-3}$  (Muestra: 10.1313 x 6.1100 x 0.3700 mm)



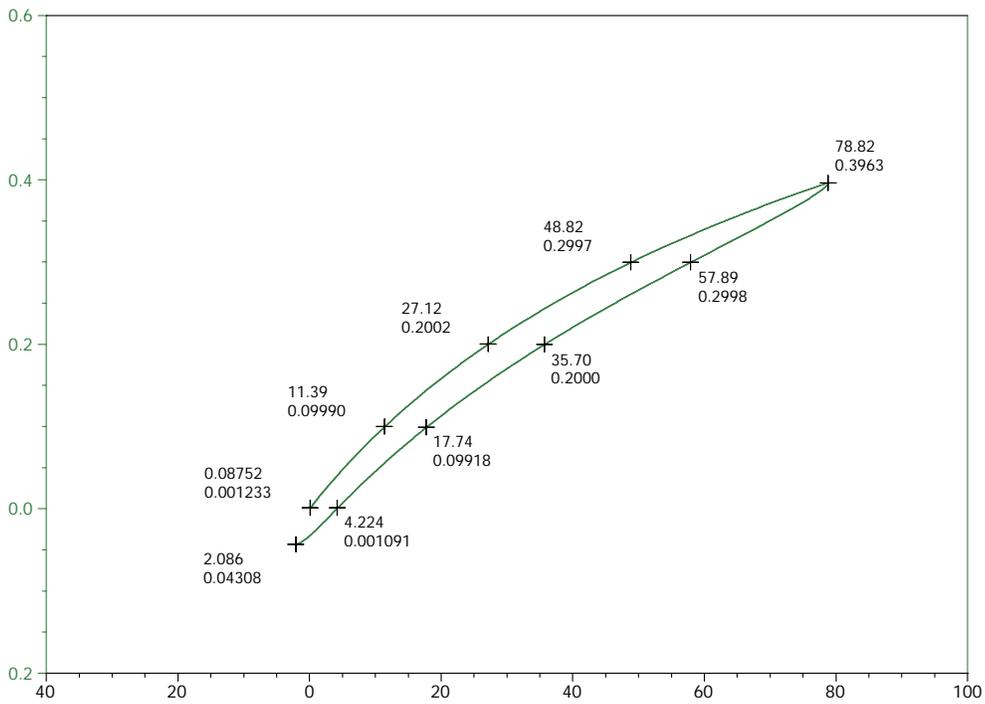
**Anexo C.1.21.** Termograma por análisis mecánico dinámico de  $E'$  y  $\tan \delta$  de la muestra NC<sub>DAD-5</sub>. (Muestra: 9.7799 x 6.0300 x 0.3700 mm)



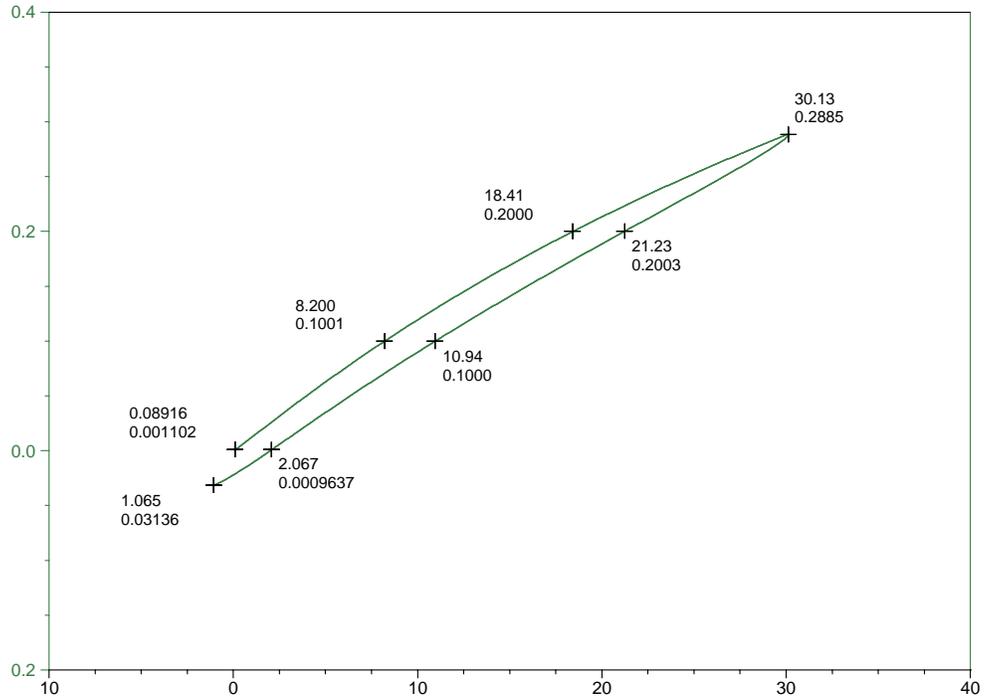
**Anexo C.1.22.** Termograma por análisis mecánico dinámico de  $E'$  y  $\tan \delta$  de la muestra NC<sub>DAD-7</sub>. (Muestra: 10.9438 x 5.8200 x 0.3900 mm)



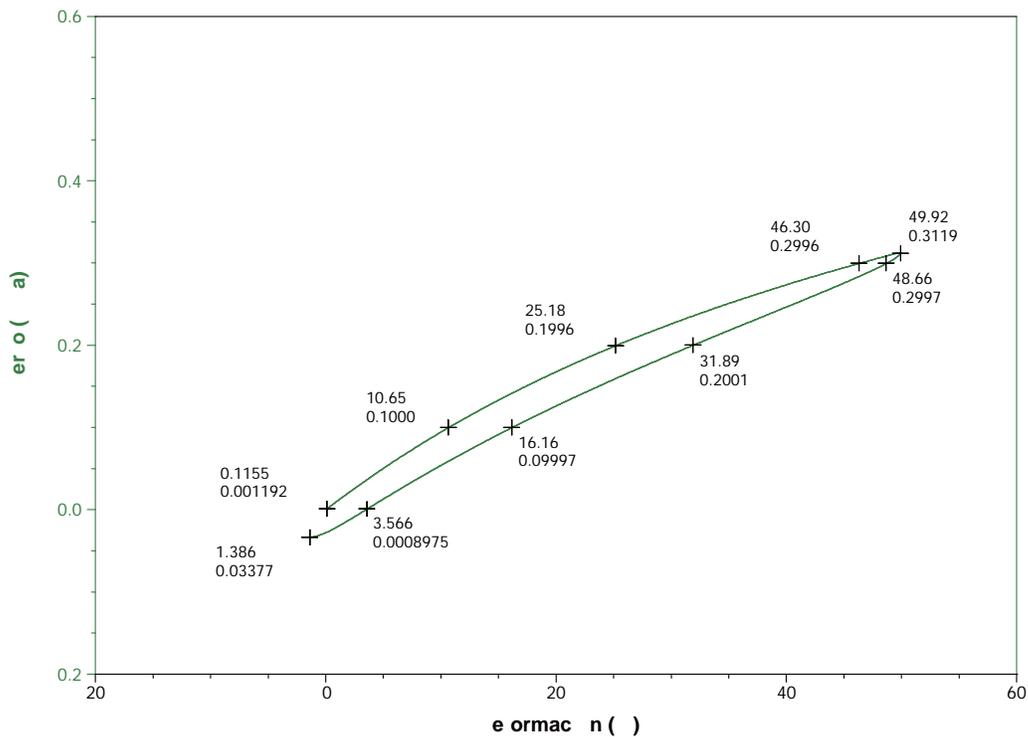
**Anexo C.2.1.** Histéresis de la muestra  $C_R$ . (Muestra: 10.1759 x 6.4300 x 0.3800 mm)



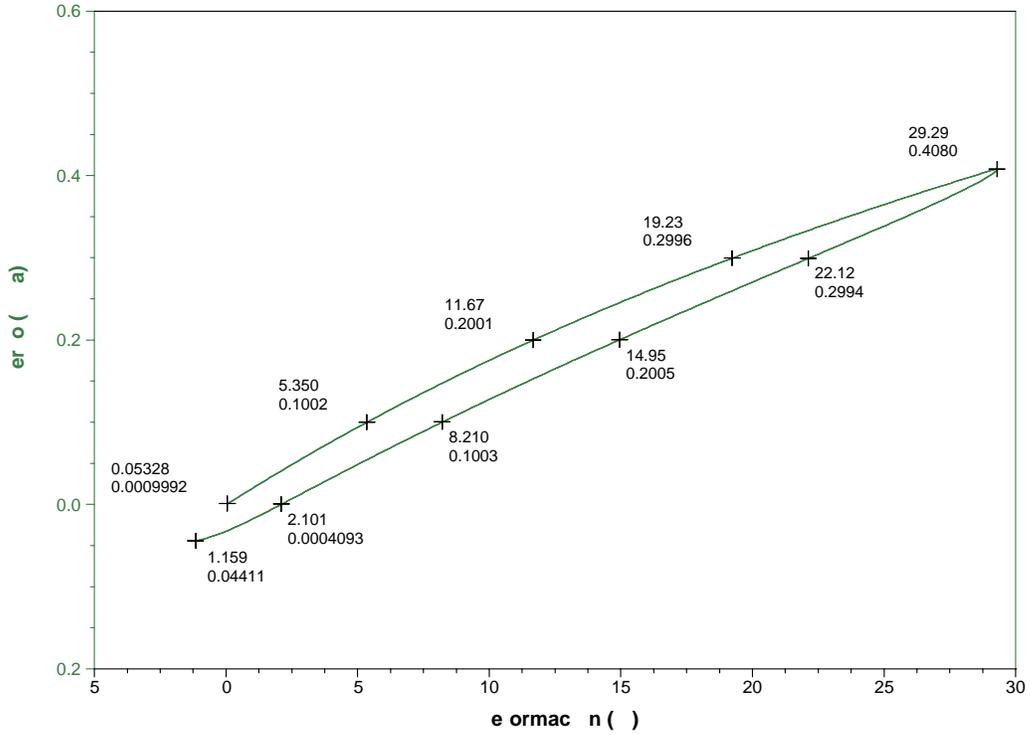
**Anexo C.2.2.** Histéresis de la muestra  $NC_{MMT-3}$ . (Muestra: 9.2398 x 6.4800 x 0.3500 mm)



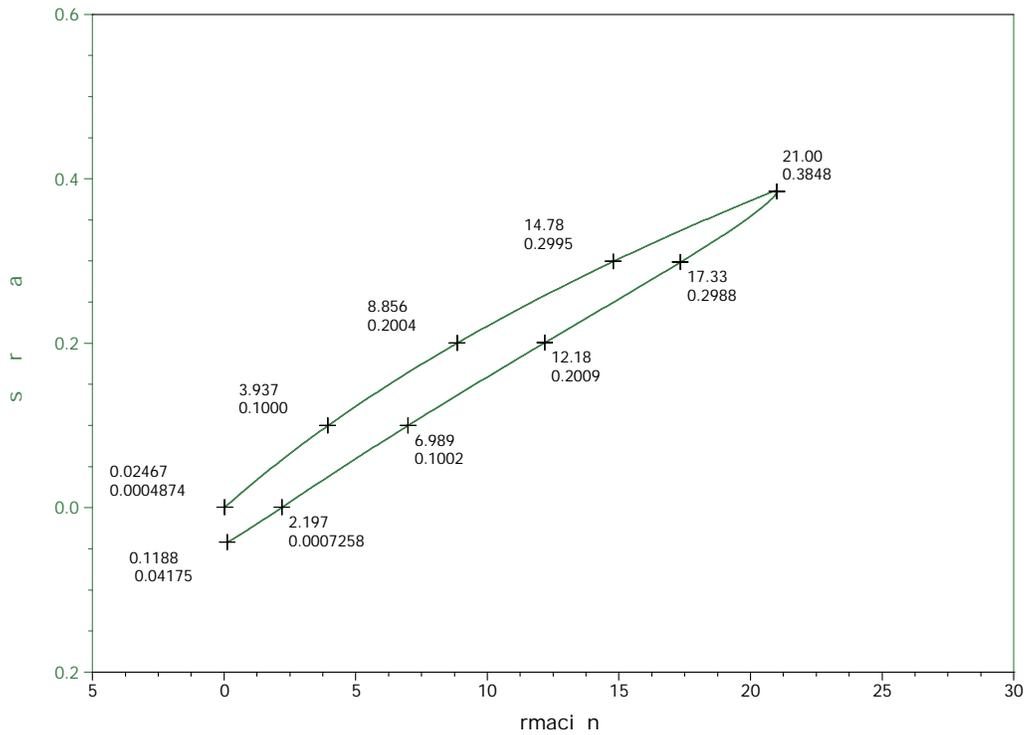
**Anexo C.2.3.** Histéresis de la muestra  $NC_{MMT-5}$ . (Muestra: 9.8294 x 6.2300 x 0.5000 mm)



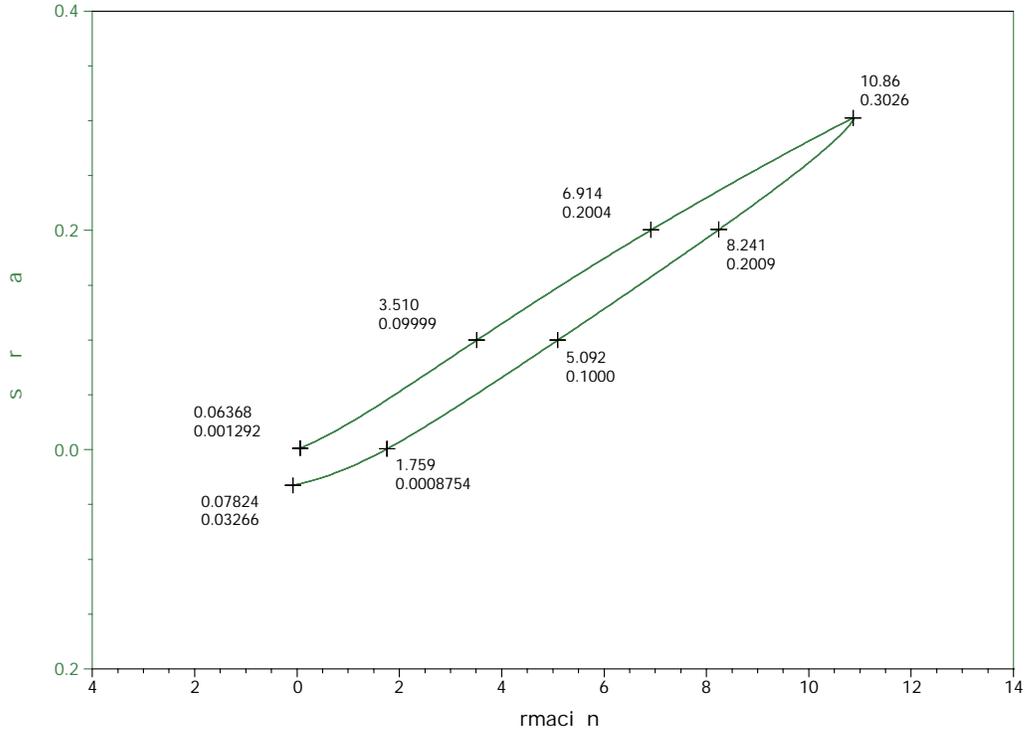
**Anexo C.2.4.** Histéresis de la muestra  $NC_{MMT-7}$ . (Muestra: 11.1678 x 6.5300 x 0.4400 mm)



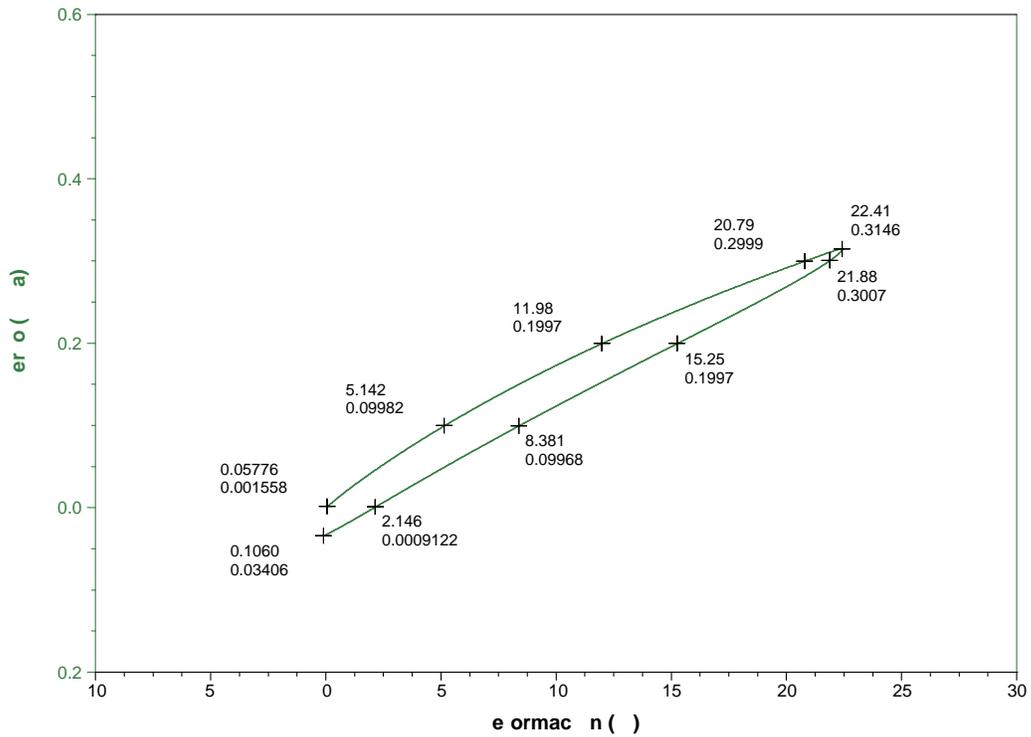
**Anexo C.2.5.** Histéresis de la muestra NC<sub>UDA-3</sub> (Muestra: 10.8715 x 5.6500 x 0.3900 mm)



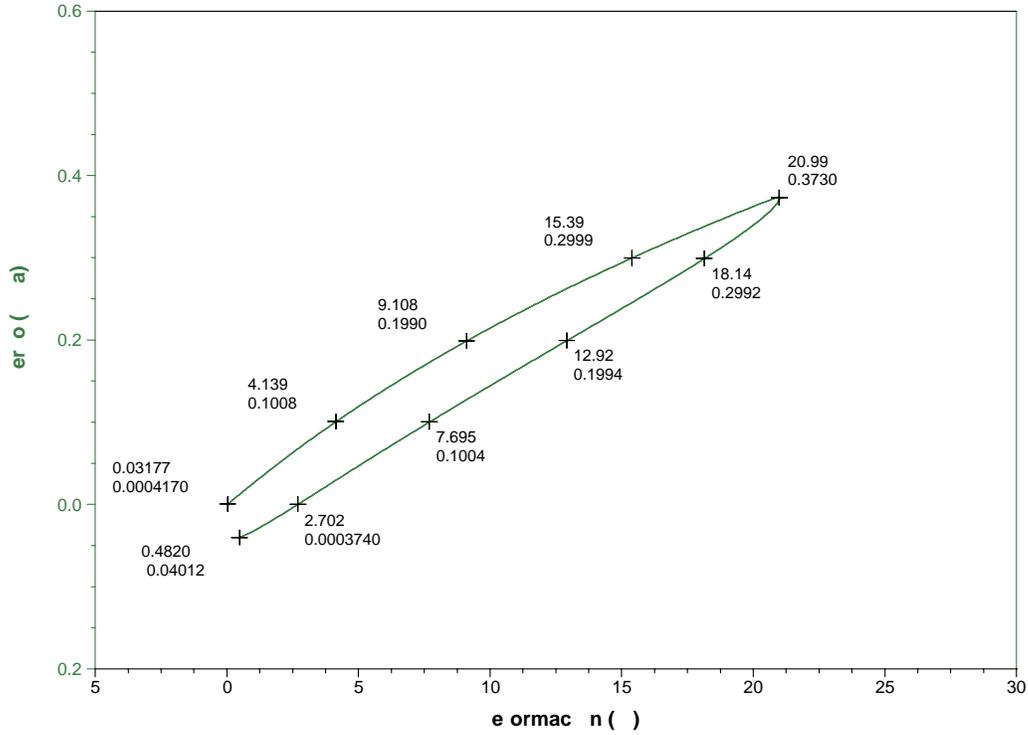
**Anexo C.2.6.** Histéresis de la muestra NC<sub>UDA-5</sub> (Muestra: 10.2280 x 5.9700 x 0.3900 mm)



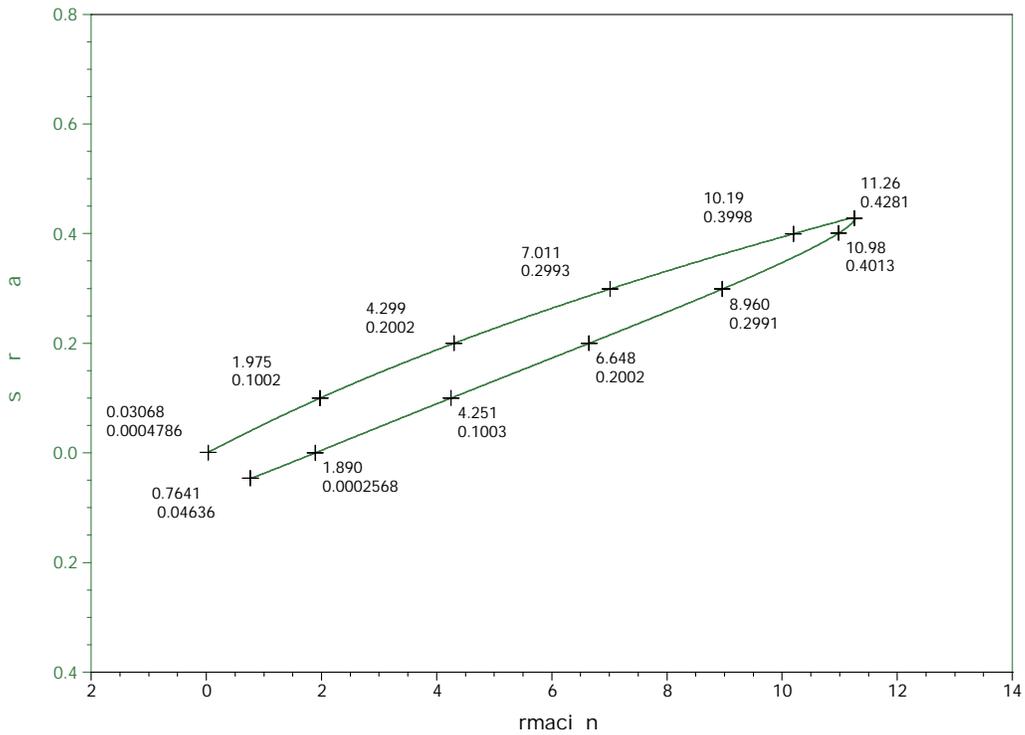
**Anexo C.2.7.** Histéresis de la muestra NC<sub>UDA-7</sub>. (Muestra: 9.9404 x 6.1900 x 0.4800 mm)



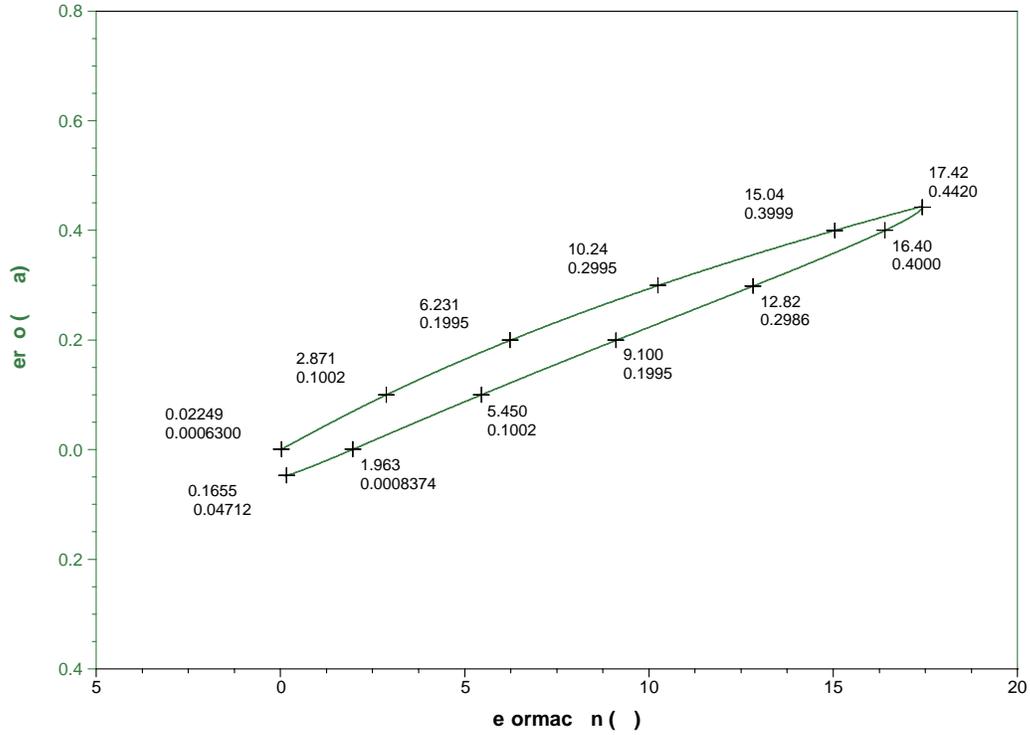
**Anexo C.2.8.** Histéresis de la muestra NC<sub>DDA-3</sub>. (Muestra: 8.7491 x 6.3300 x 0.4500 mm)



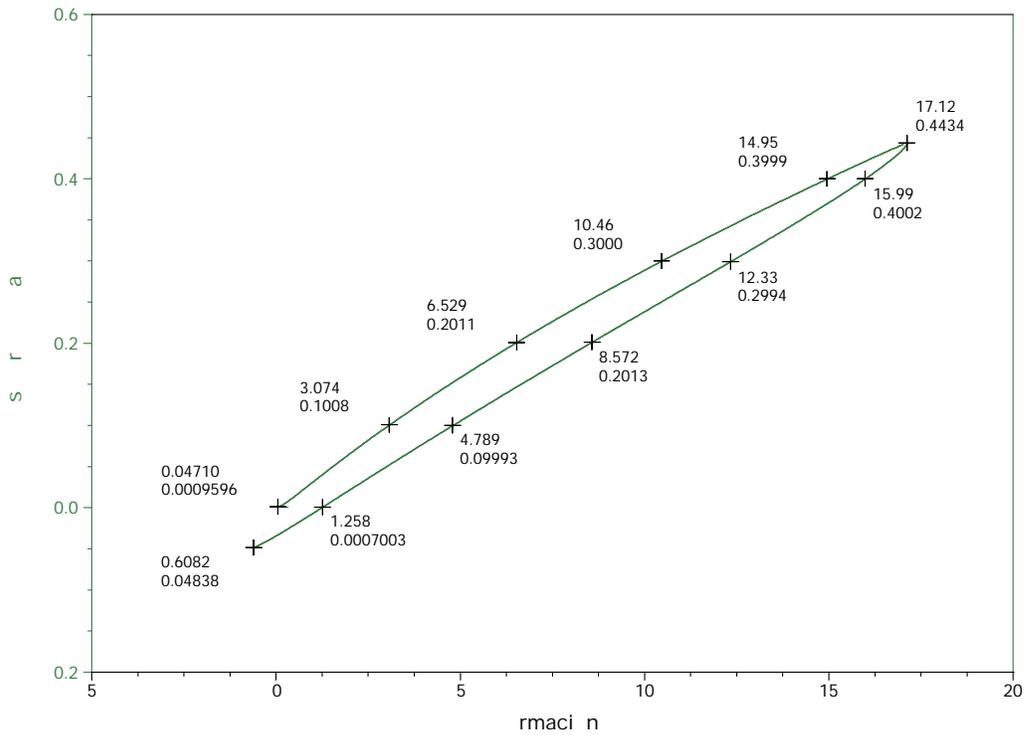
**Anexo C.2.9.** Histéresis de la muestra NC<sub>DDA-5</sub>. (Muestra: 8.6679 x 6.1600 x 0.3900 mm)



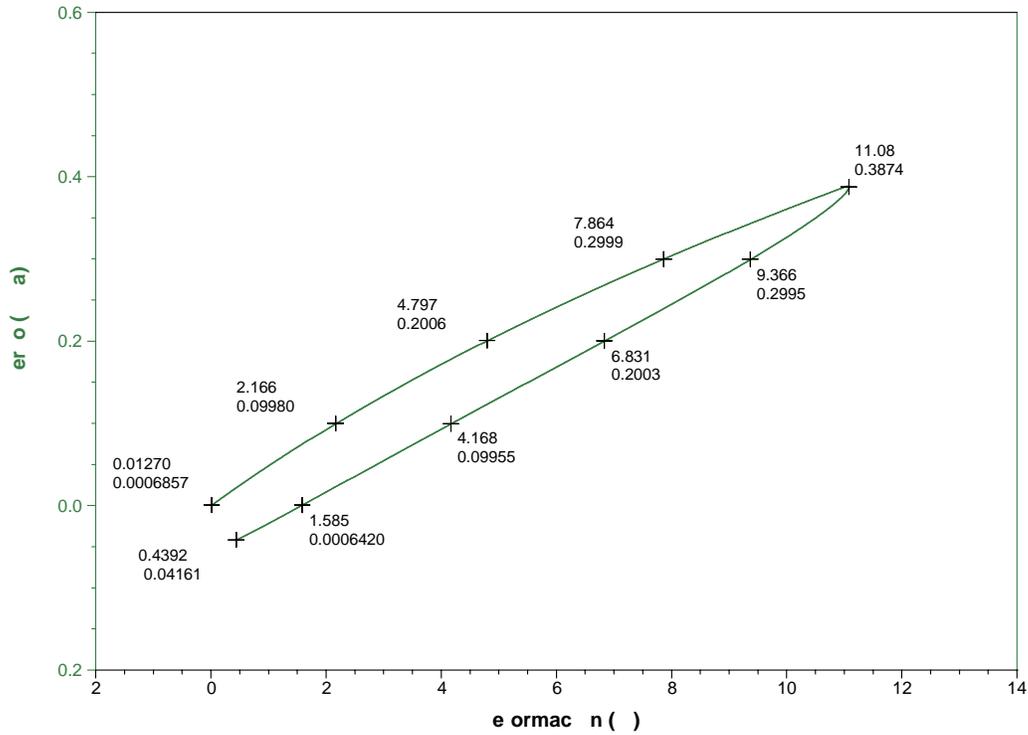
**Anexo C.2.10.** Histéresis de la muestra NC<sub>DDA-7</sub>. (Muestra: 9.7190 x 5.9800 x 0.3500 mm)



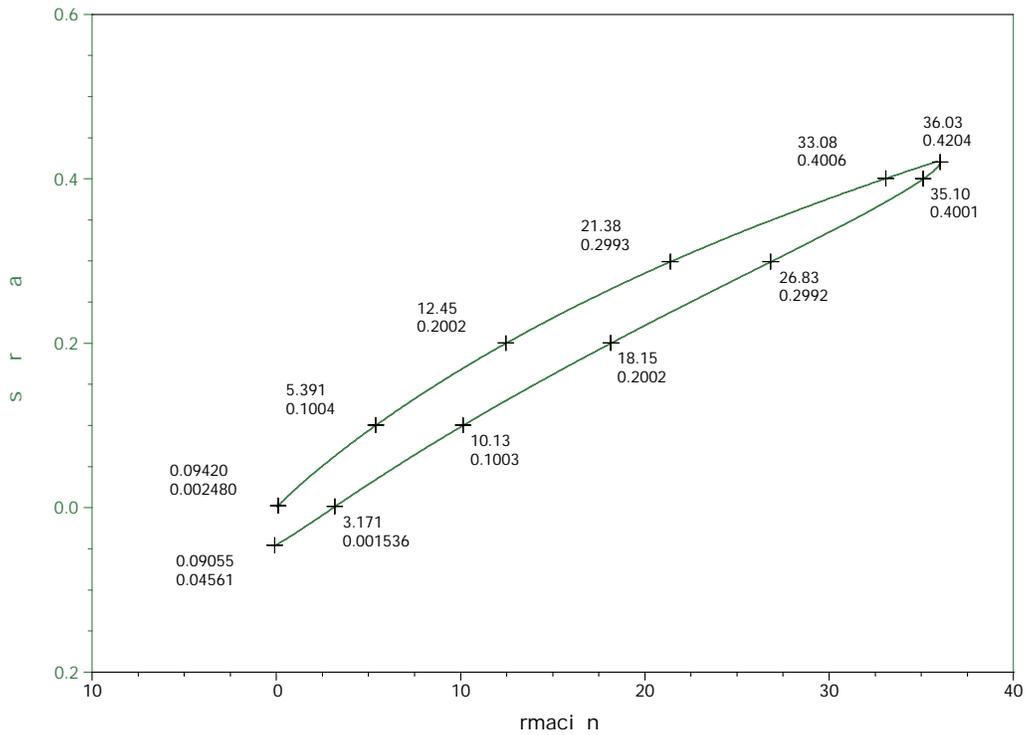
**Anexo C.2.11.** Histéresis de la muestra NC<sub>TDA-3</sub>. (Muestra: 9.5529 x 5.9600 x 0.3400 mm)



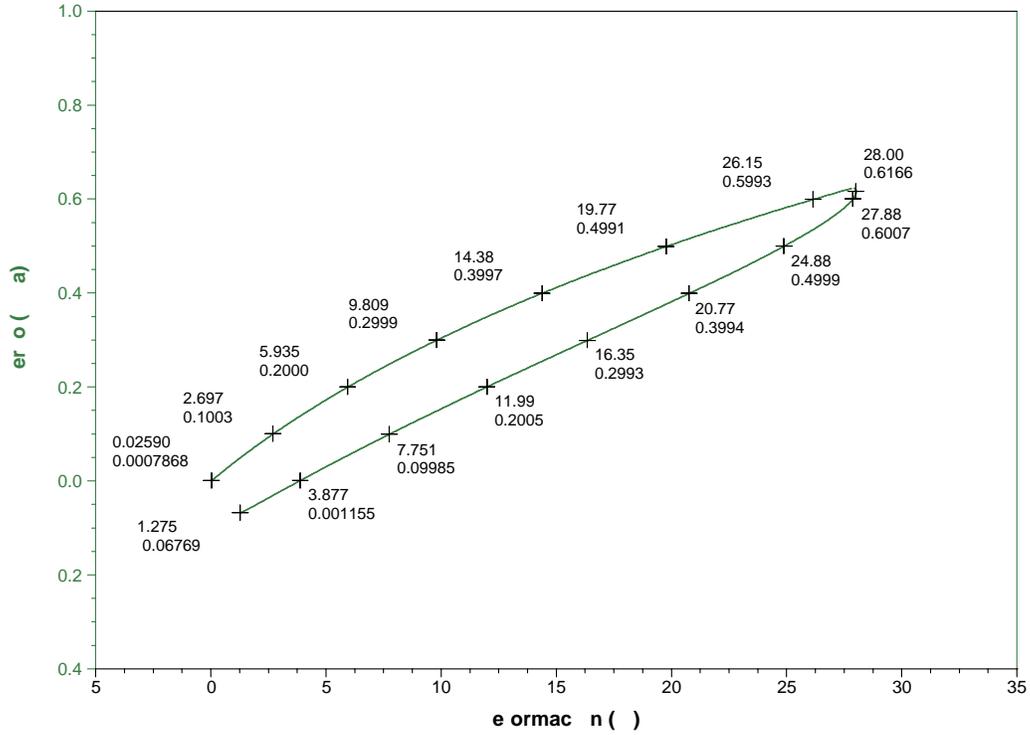
**Anexo C.2.12.** Histéresis de la muestra NC<sub>TDA-5</sub>. (Muestra: 9.5529 x 5.9600 x 0.3400 mm)



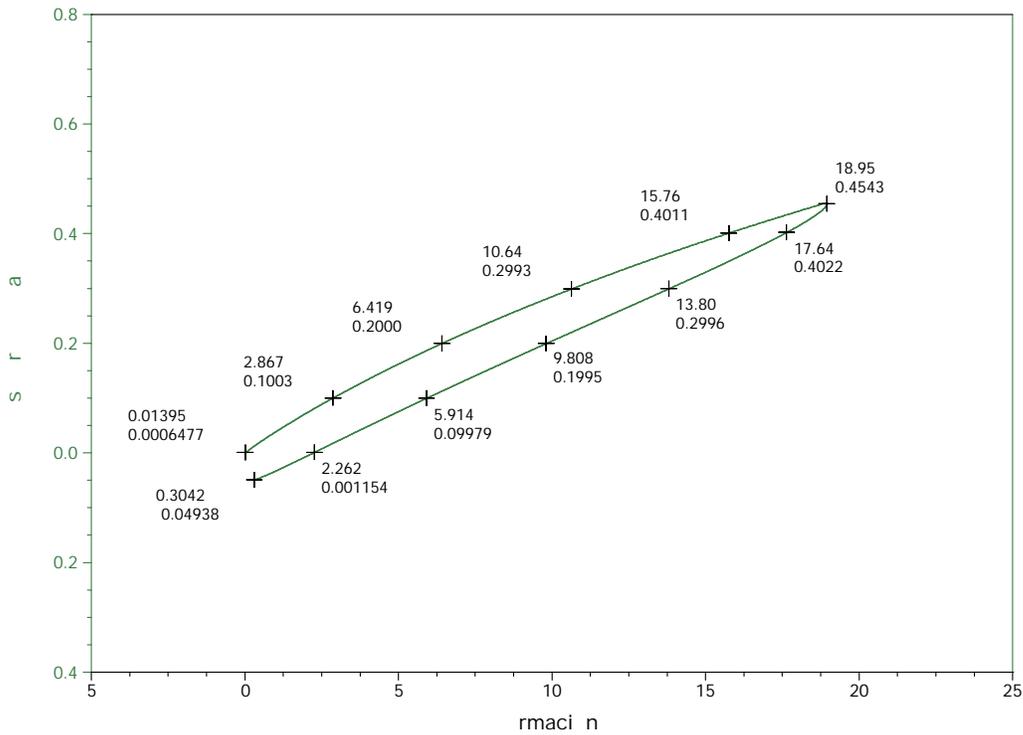
**Anexo C.2.13.** Histéresis de la muestra NC<sub>TDA-7</sub>. (Muestra: 10.1744 x 6.4200 x 0.3600 mm)



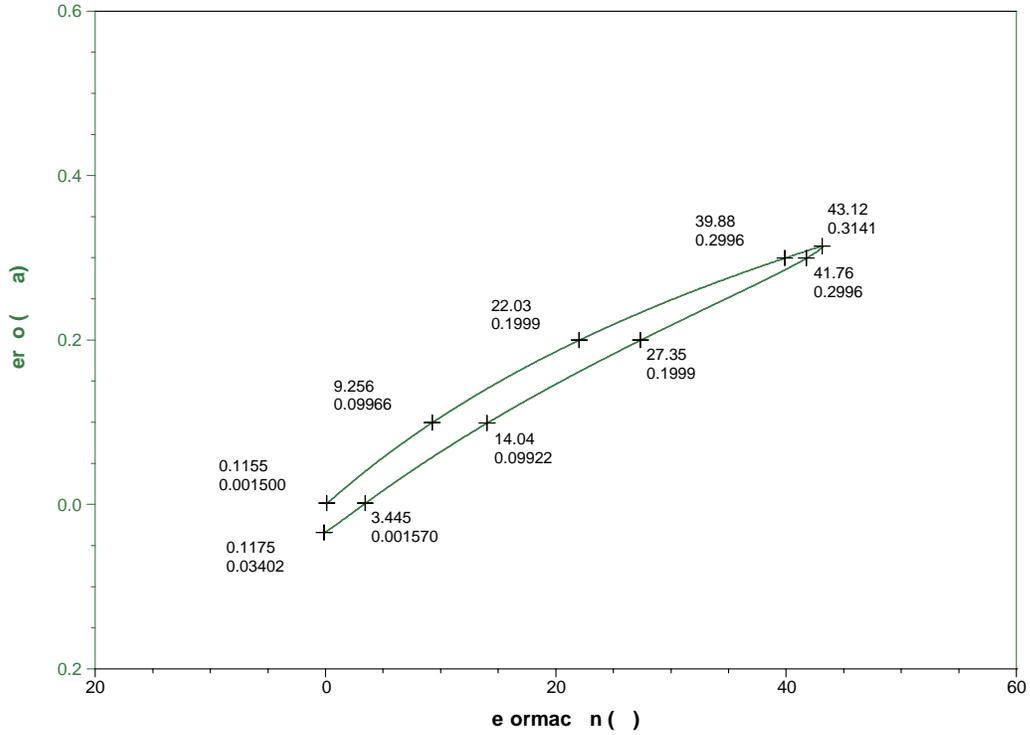
**Anexo C.2.14.** Histéresis de la muestra NC<sub>ODA-3</sub>. (Muestra: 10.0168 x 5.7600 x 0.3700 mm)



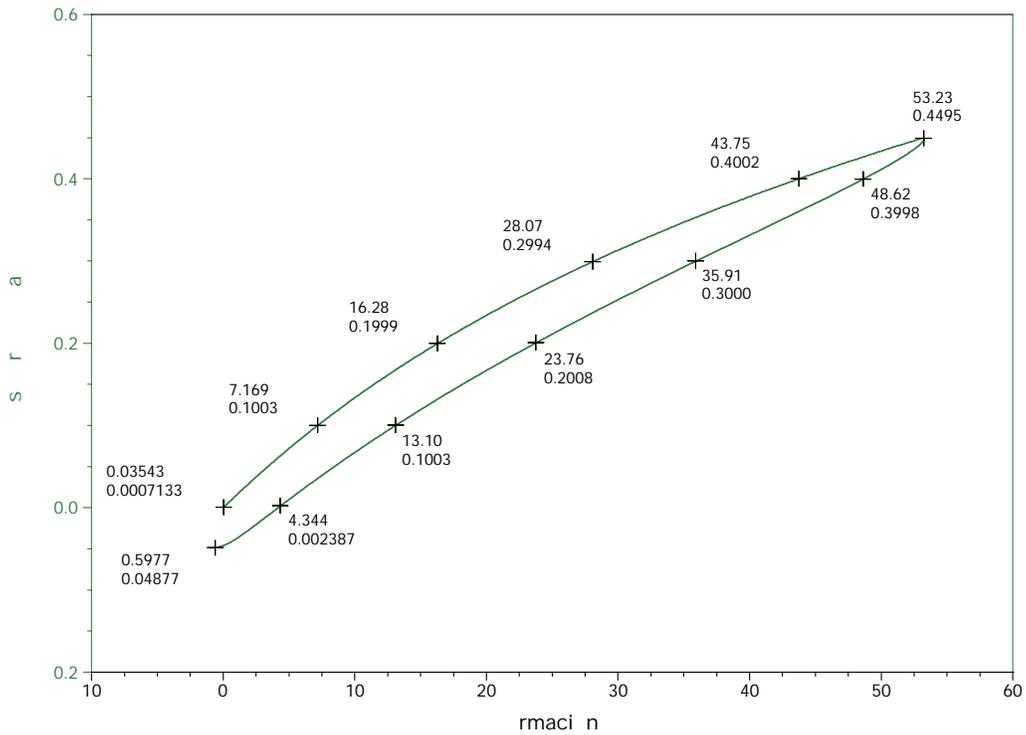
**Anexo C.2.15.** Histéresis de la muestra NC<sub>ODA-5</sub>. (Muestra: 9.5990 x 6.2700 x 0.2300 mm)



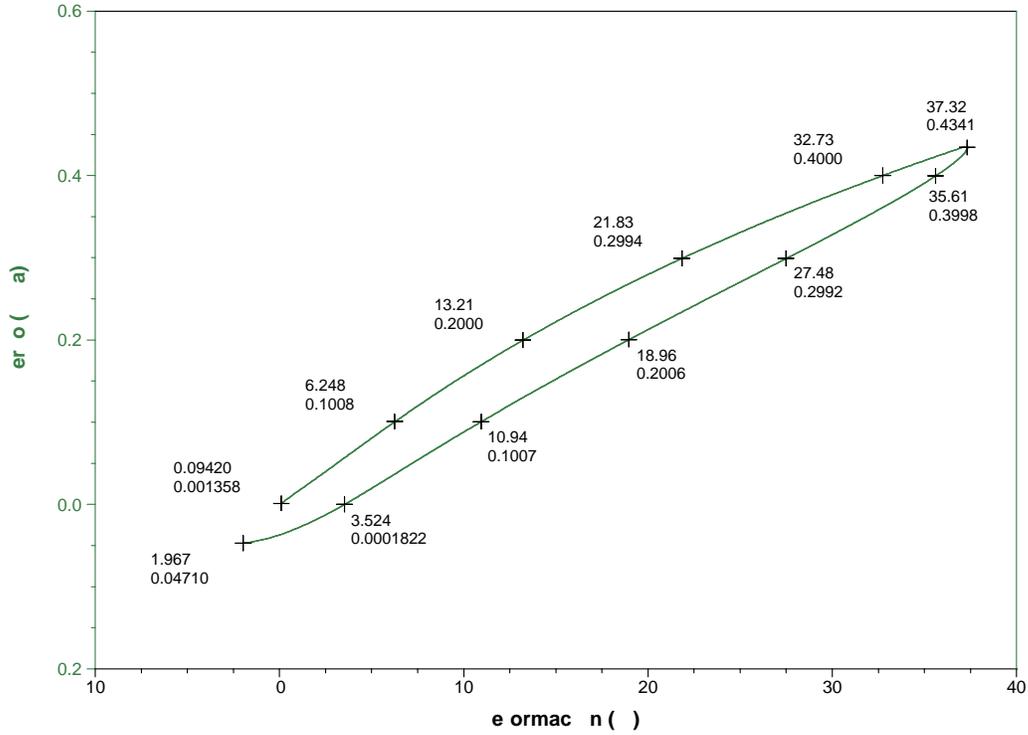
**Anexo C.2.16.** Histéresis de la muestra NC<sub>ODA-7</sub>. (Muestra: 9.9182 x 6.3600 x 0.3100 mm)



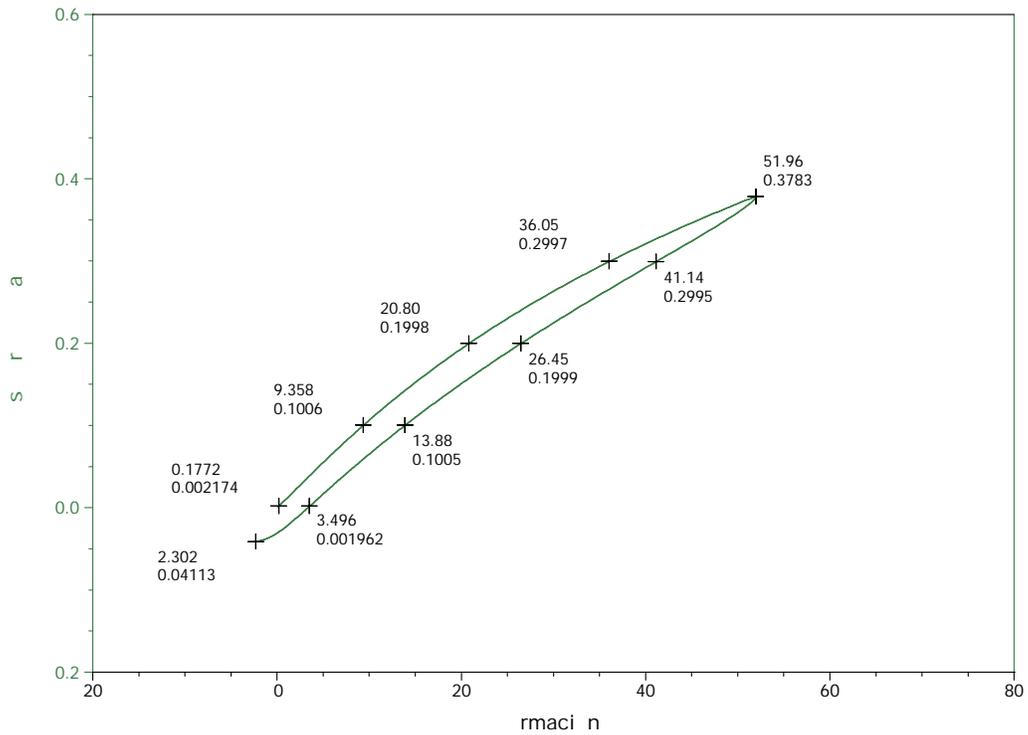
**Anexo C.2.17.** Histéresis de la muestra NC<sub>AHS-3</sub>. (Muestra: 10.4885 x 6.3600 x 0.4500 mm)



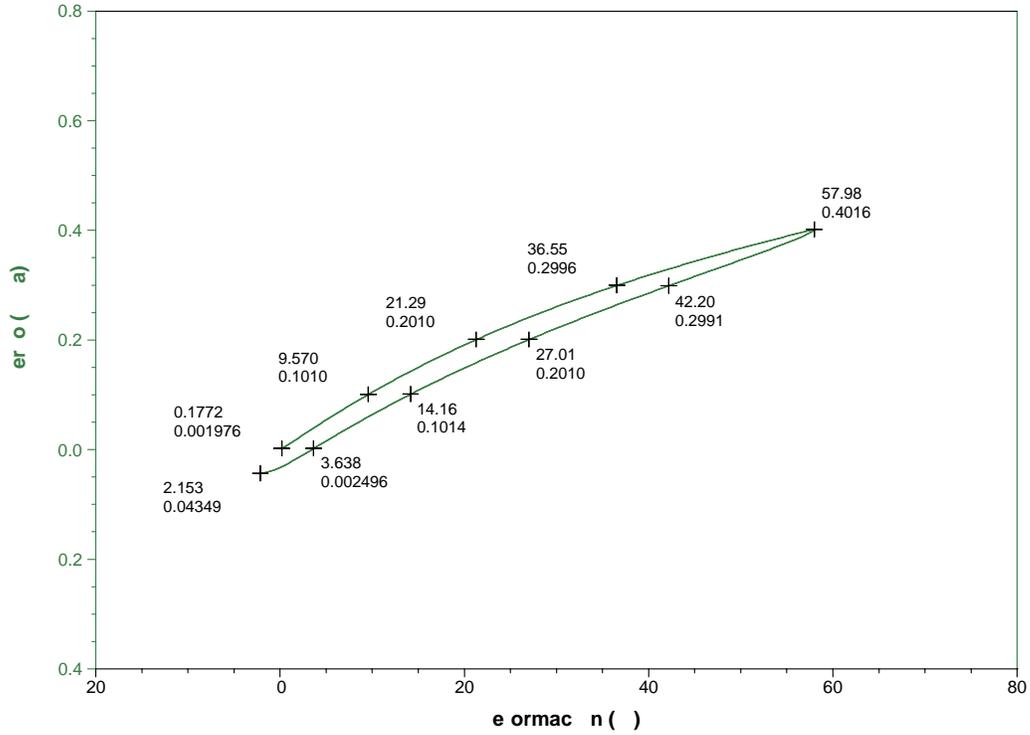
**Anexo C.2.18.** Histéresis de la muestra NC<sub>AHS-5</sub>. (Muestra: 10.0693 x 6.0600 x 0.3300 mm)



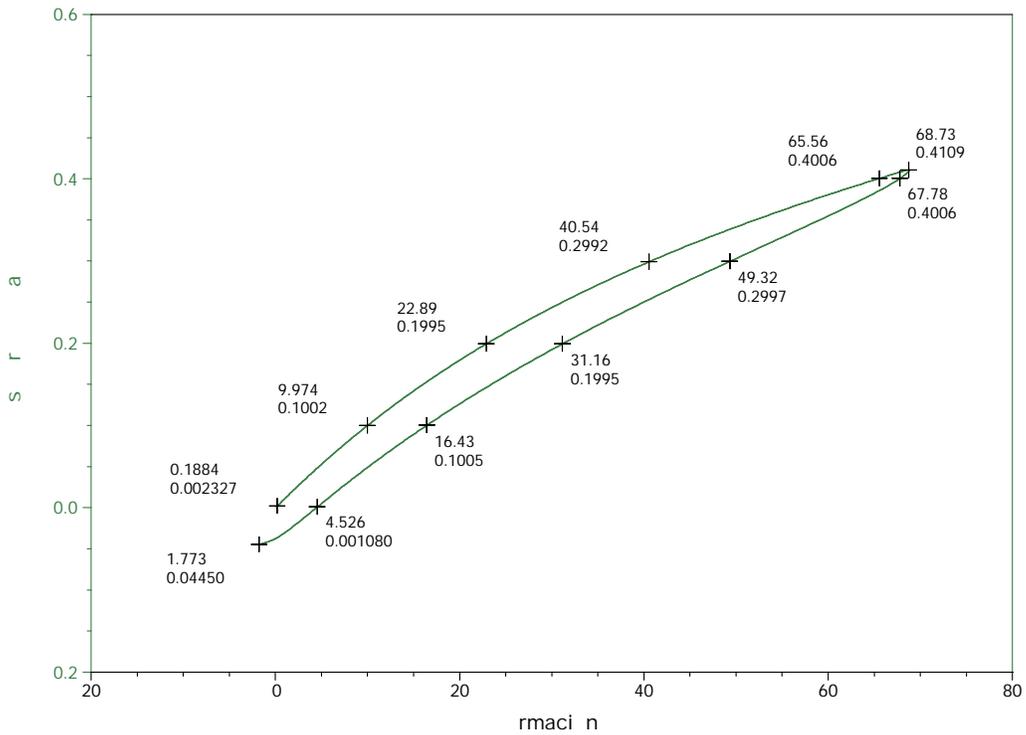
**Anexo C.2.19.** Histéresis de la muestra NC<sub>AHS-7</sub>. (Muestra: 9.7386 x 6.0700 x 0.3400 mm)



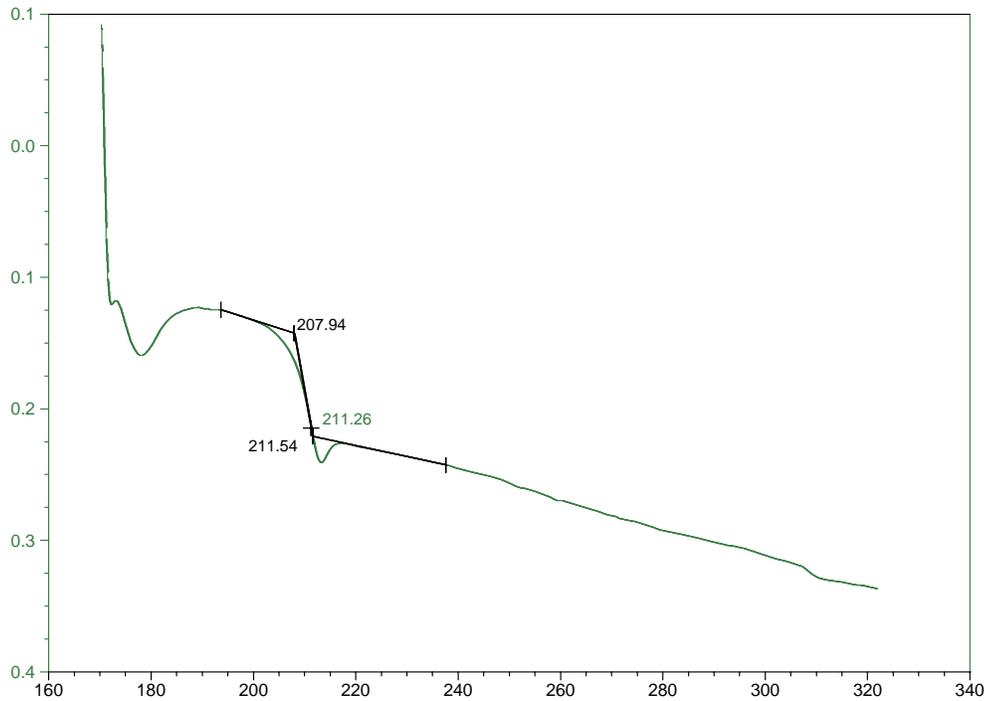
**Anexo C.2.20.** Histéresis de la muestra NC<sub>DAD-3</sub>. (Muestra: 9.7412 x 6.4200 x 0.3700 mm)



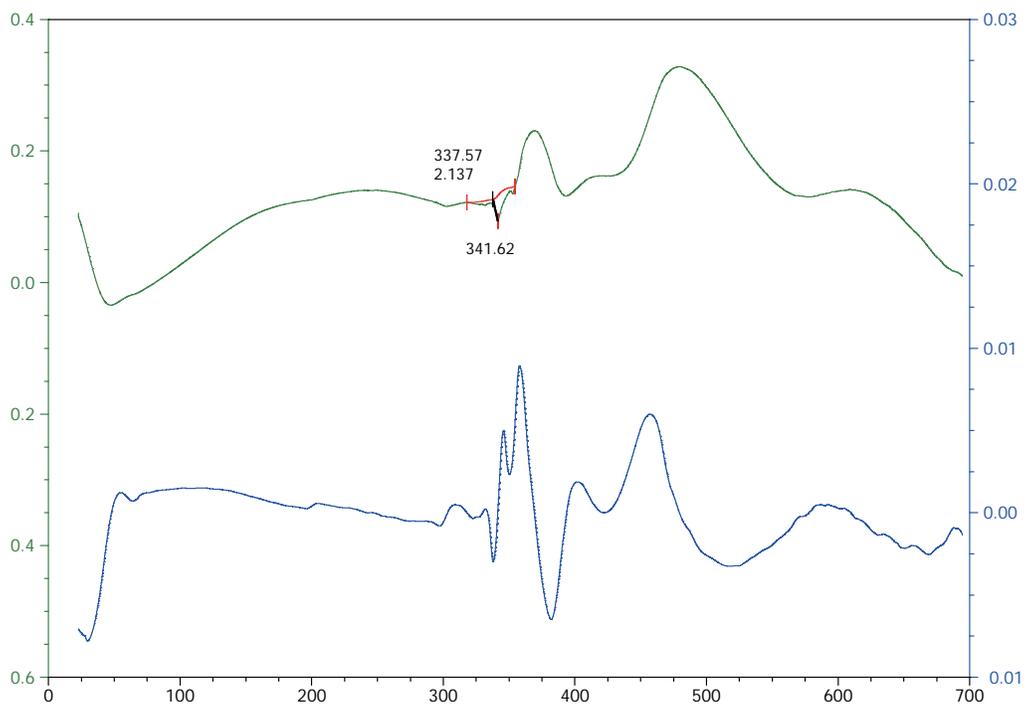
**Anexo C.2.21.** Histéresis de la muestra NC<sub>DAD-5</sub>. (Muestra: 10.1752 x 5.7400 x 0.3900 mm)



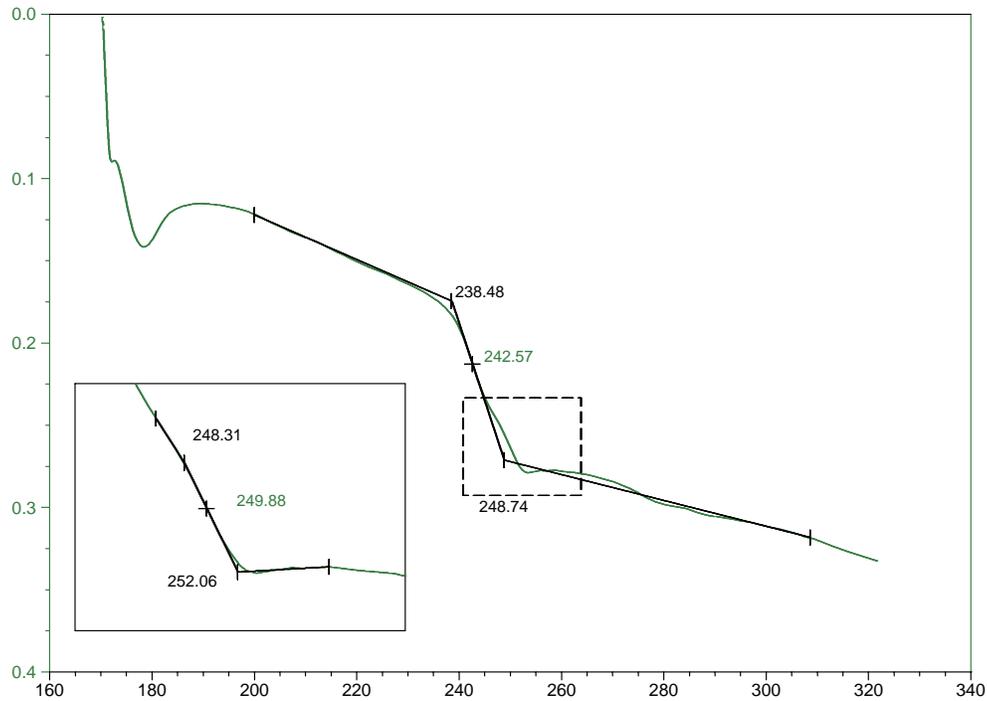
**Anexo C.2.22.** Histéresis de la muestra NC<sub>DAD-7</sub>. (Muestra: 9.6667 x 5.6100 x 0.3900 mm)



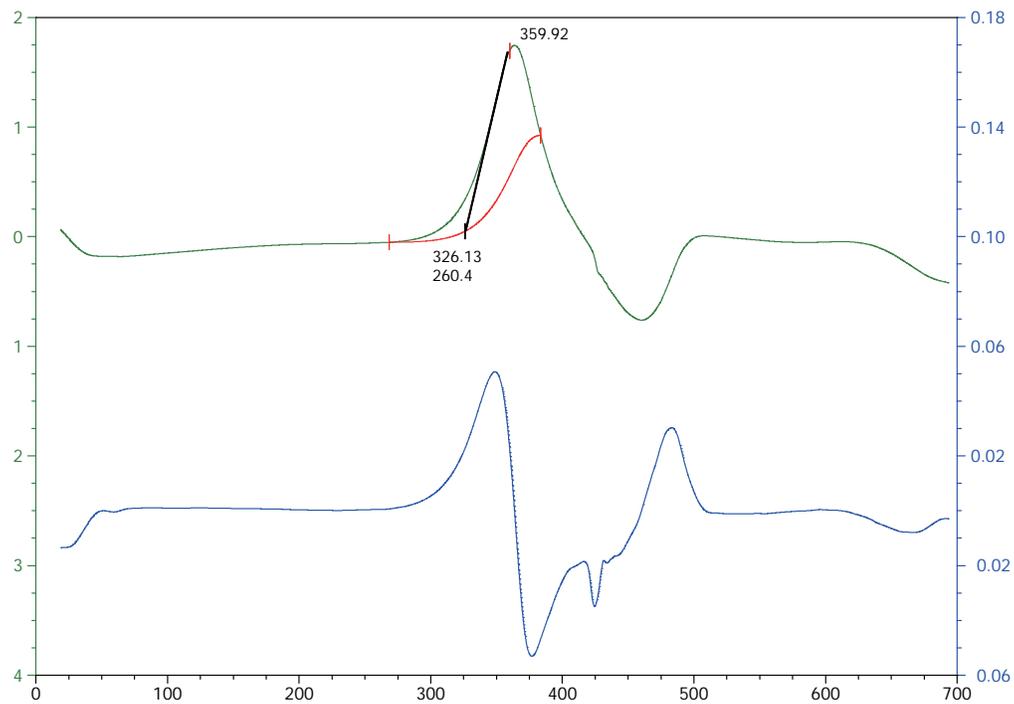
**Anexo C.3.1.** Termograma por calorimetría diferencial de barrido del hule natural. (Peso de muestra: 9.0000 mg, atmósfera: N<sub>2</sub>, exoterma: arriba, instrumento: 2910 MDSC V4.4E)



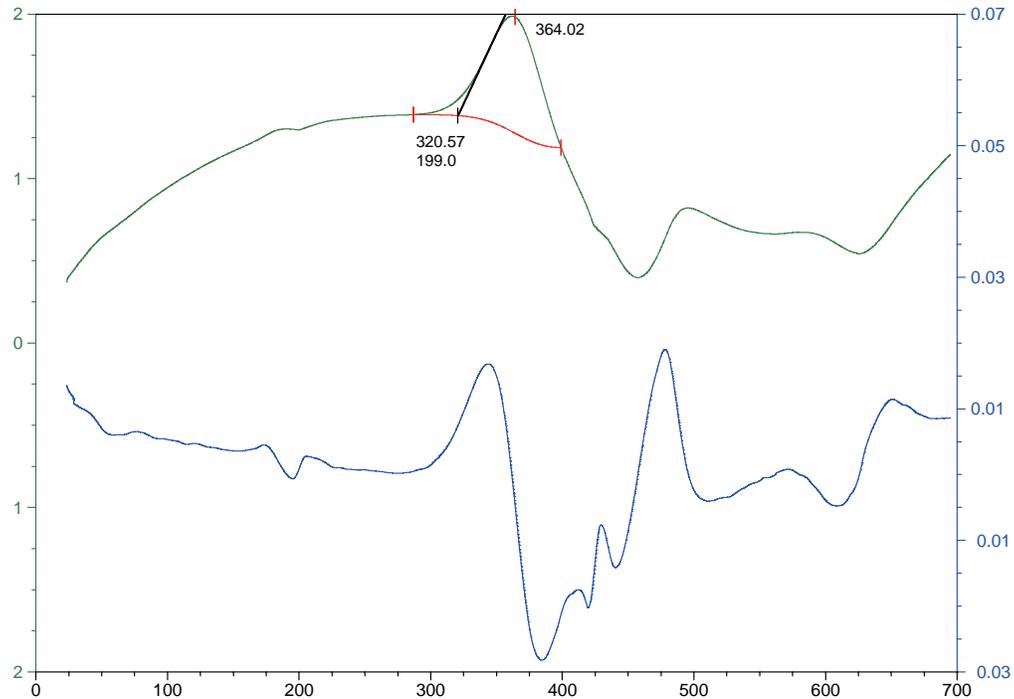
**Anexo C.3.2.** Termograma por calorimetría diferencial de barrido del hule natural. (Peso de muestra: 20.3240 mg, atmósfera: N<sub>2</sub>, exoterma: arriba)



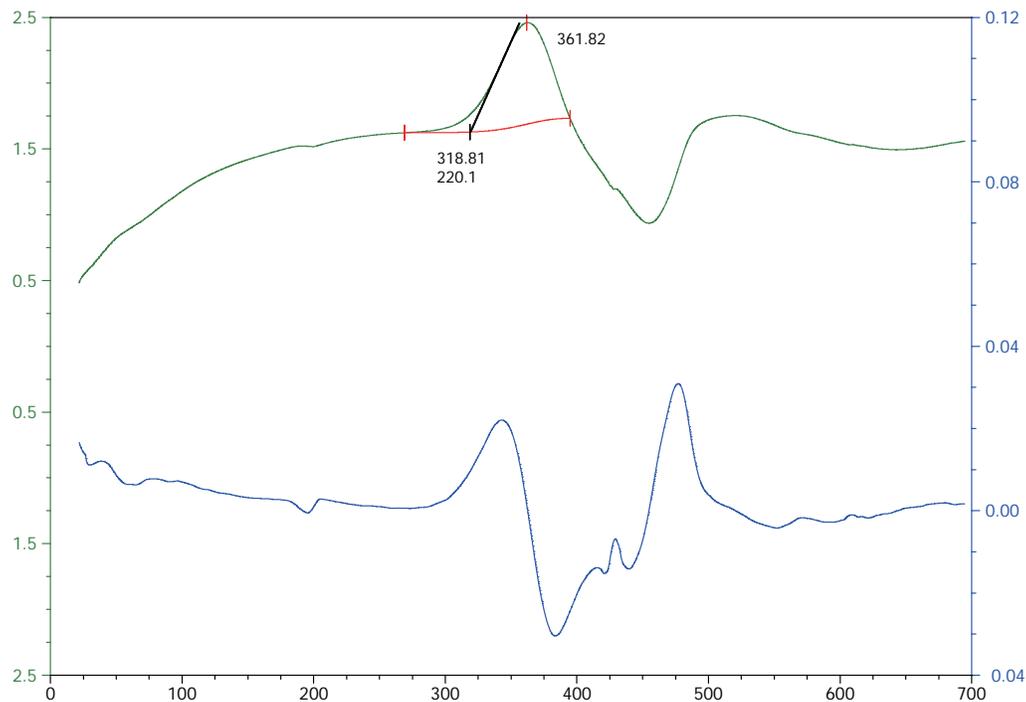
**Anexo C.3.3.** Termograma por calorimetría diferencial de barrido del hule nitrilo. (Peso de muestra: 12.5000 mg, atmósfera: N<sub>2</sub>, exoterma: arriba, instrumento: 2910 MDSC V4.4E)



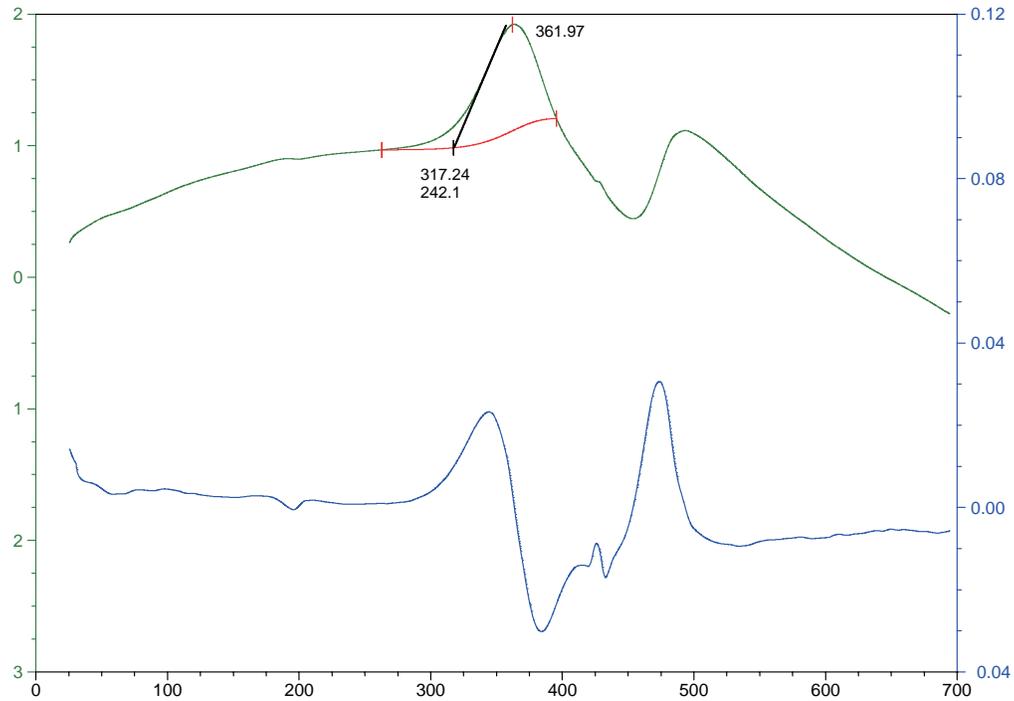
**Anexo C.3.4.** Termograma por calorimetría diferencial de barrido del hule nitrilo. (Peso de muestra: 31.9680 mg, atmósfera: N<sub>2</sub>, exoterma: arriba)



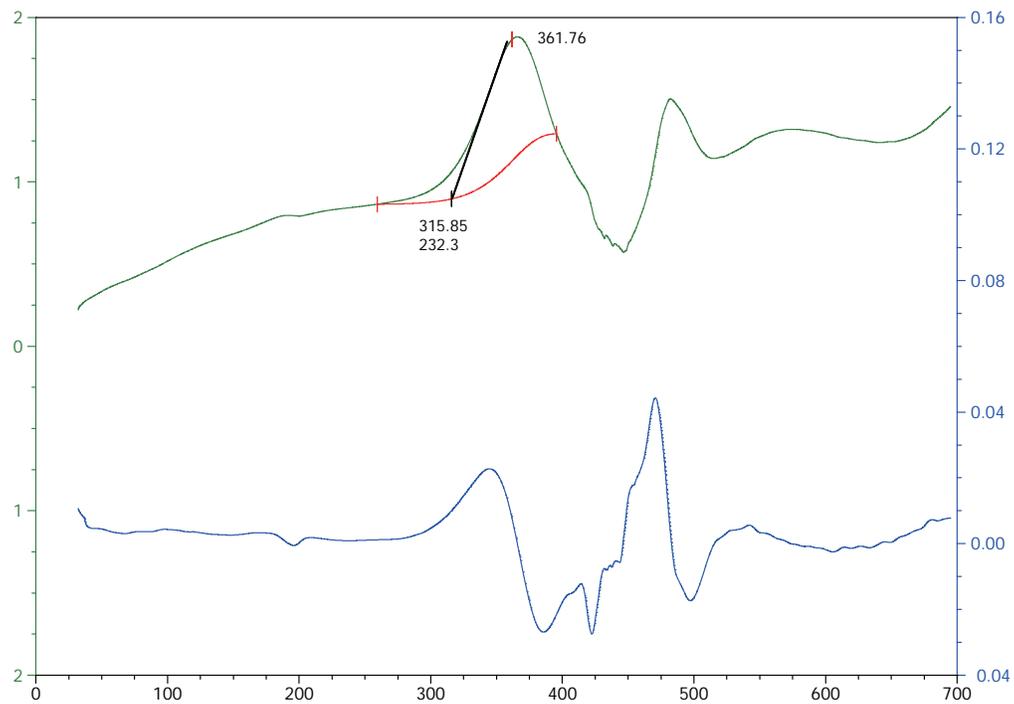
**Anexo C.4.1.** Termograma por calorimetría diferencial de barrido de la muestra C<sub>R</sub>. (Peso de muestra: 6.0550 mg, atmósfera: N<sub>2</sub>, exoterma: arriba)



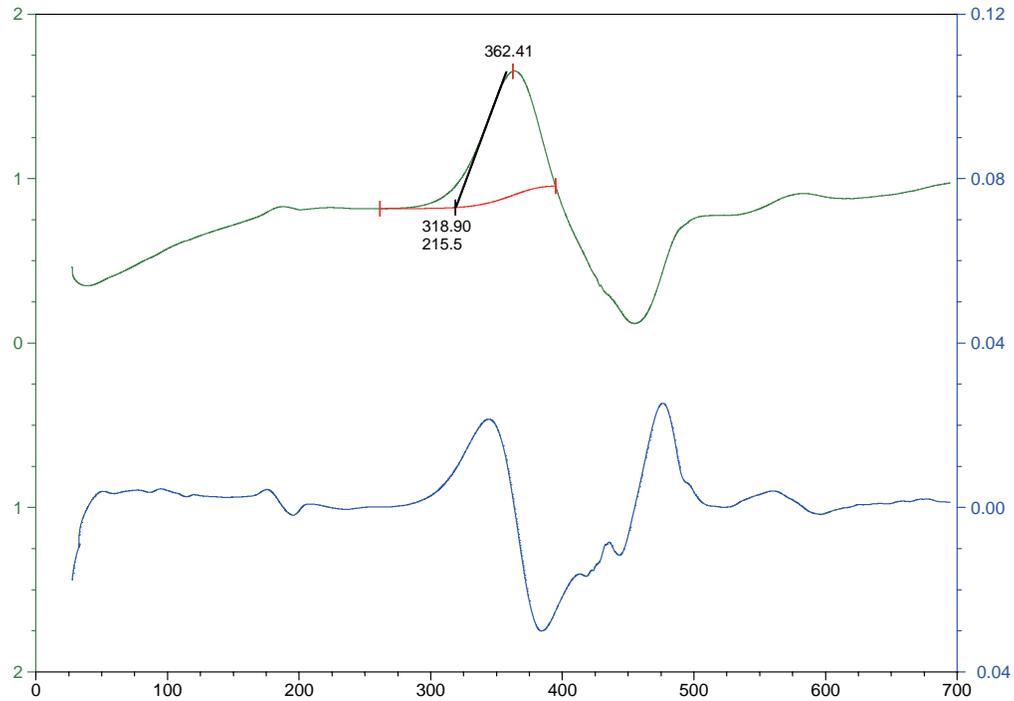
**Anexo C.4.2.** Termograma por calorimetría diferencial de barrido de la muestra NC<sub>MMT-3</sub>. (Peso de muestra: 4.47310 mg, atmósfera: N<sub>2</sub>, exoterma: arriba)



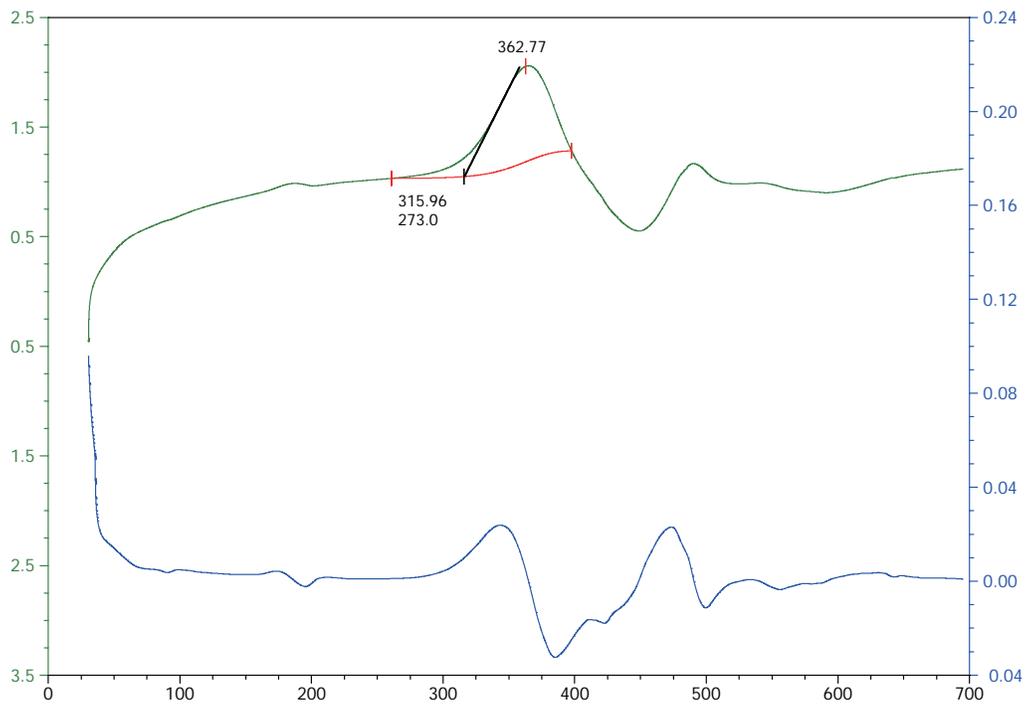
**Anexo C.4.3.** Termograma por calorimetría diferencial de barrido de la muestra NC<sub>MMT-5</sub> (Peso de muestra: 8.5660 mg, atmósfera: N<sub>2</sub>, exoterma: arriba)



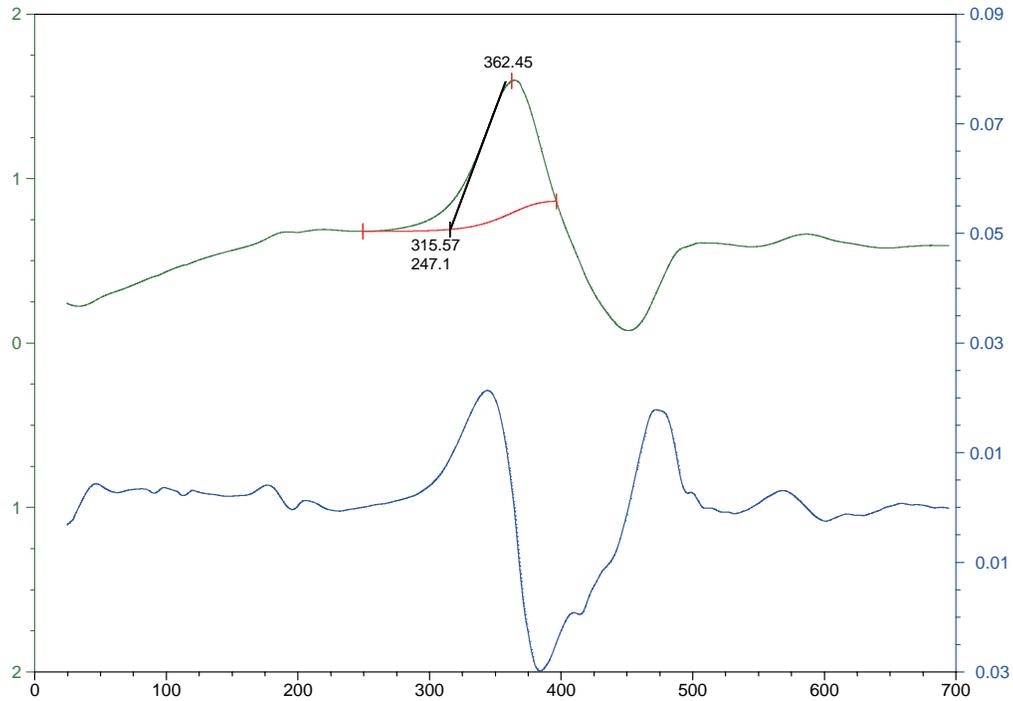
**Anexo C.4.4.** Termograma por calorimetría diferencial de barrido de la muestra NC<sub>MMT-7</sub> (Peso de muestra: 9.9780 mg, atmósfera: N<sub>2</sub>, exoterma: arriba)



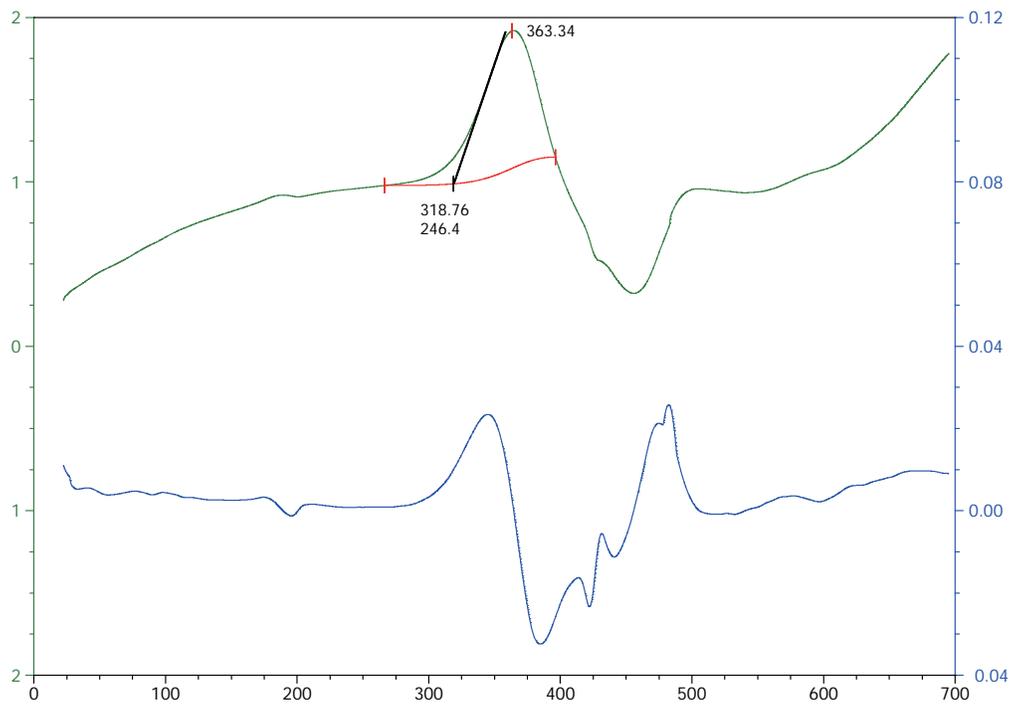
**Anexo C.4.5.** Termograma por calorimetría diferencial de barrido de la muestra NC<sub>UDA-3</sub>. (Peso de muestra: 8.2700 mg, atmósfera: N<sub>2</sub>, exoterma: arriba)



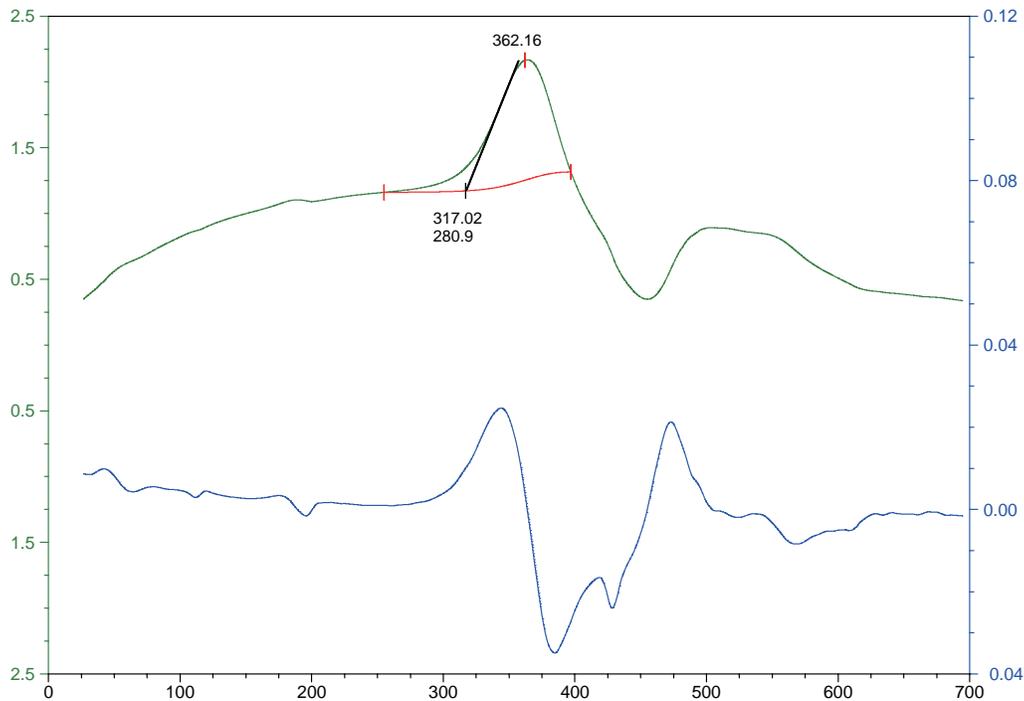
**Anexo C.4.6.** Termograma por calorimetría diferencial de barrido de la muestra NC<sub>UDA-5</sub>. (Peso de muestra: 7.4090 mg, atmósfera: N<sub>2</sub>, exoterma: arriba)



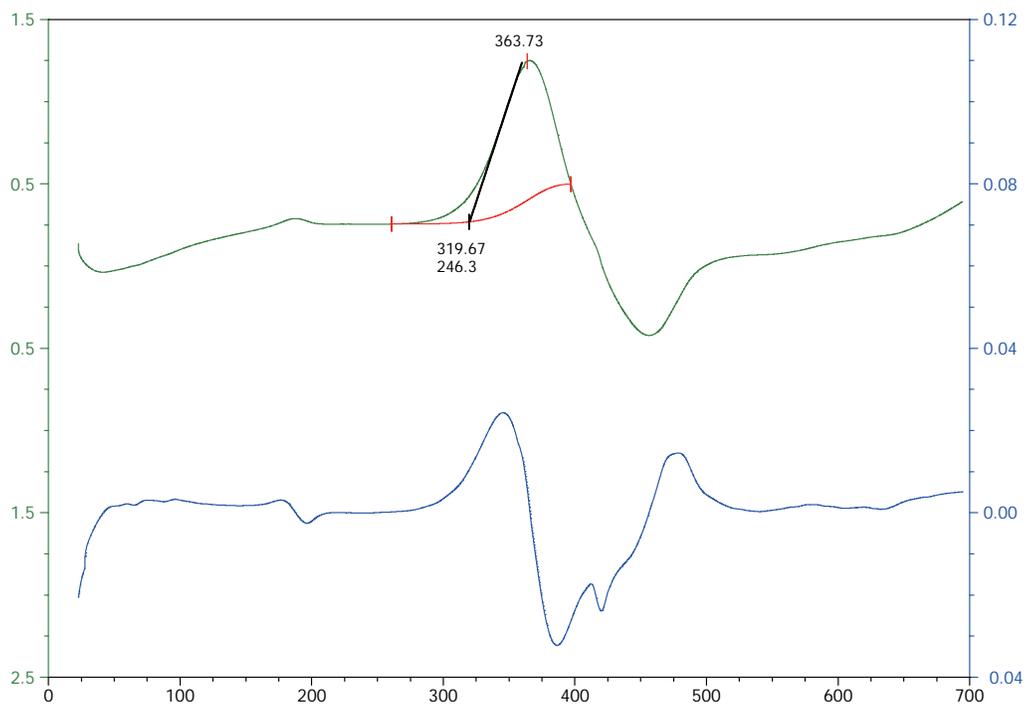
**Anexo C.4.7.** Termograma por calorimetría diferencial de barrido de la muestra NC<sub>UDA-7</sub>. (Peso de muestra: 9.8710 mg, atmósfera: N<sub>2</sub>, exoterma: arriba)



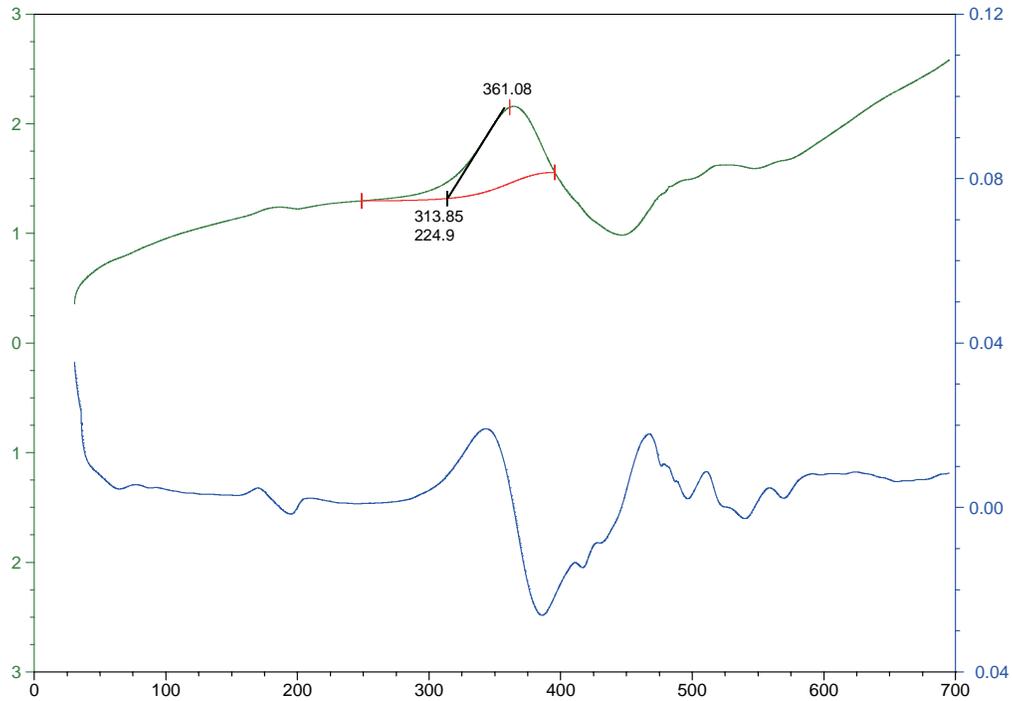
**Anexo C.4.8.** Termograma por calorimetría diferencial de barrido de la muestra NC<sub>DDA-3</sub>. (Peso de muestra: 8.1450 mg, atmósfera: N<sub>2</sub>, exoterma: arriba)



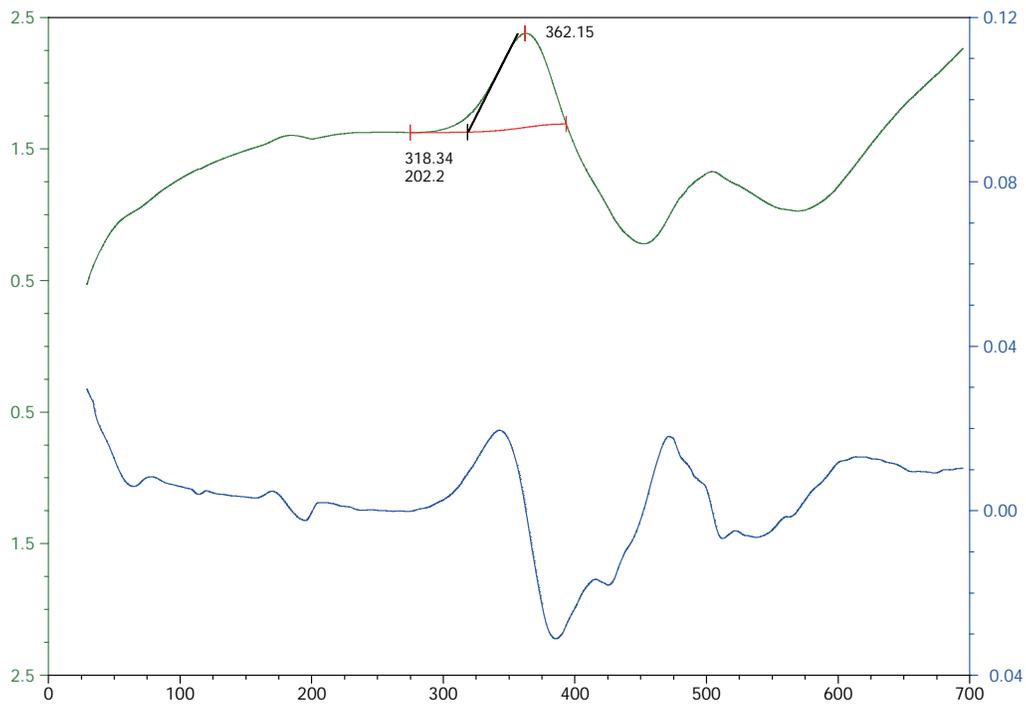
**Anexo C.4.9.** Termograma por calorimetría diferencial de barrido de la muestra NC<sub>DDA-5</sub> (Peso de muestra: 6.1460 mg, atmósfera: N<sub>2</sub>, exoterma: arriba)



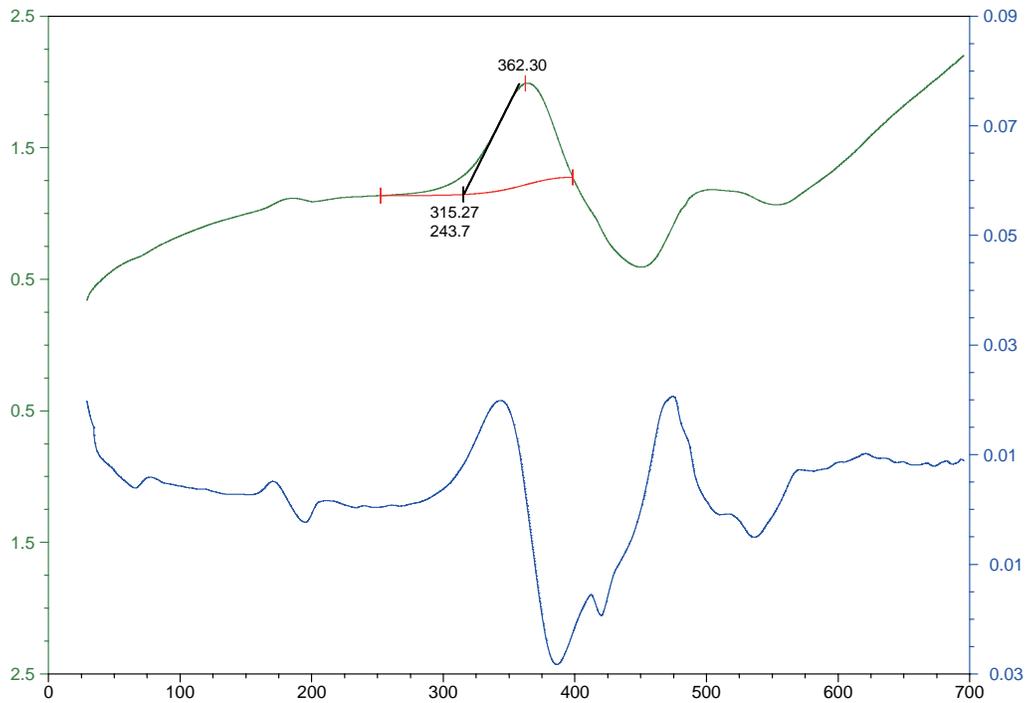
**Anexo C.4.10.** Termograma por calorimetría diferencial de barrido de la muestra NC<sub>DDA-7</sub> (Peso de muestra: 10.4180 mg, atmósfera: N<sub>2</sub>, exoterma: arriba)



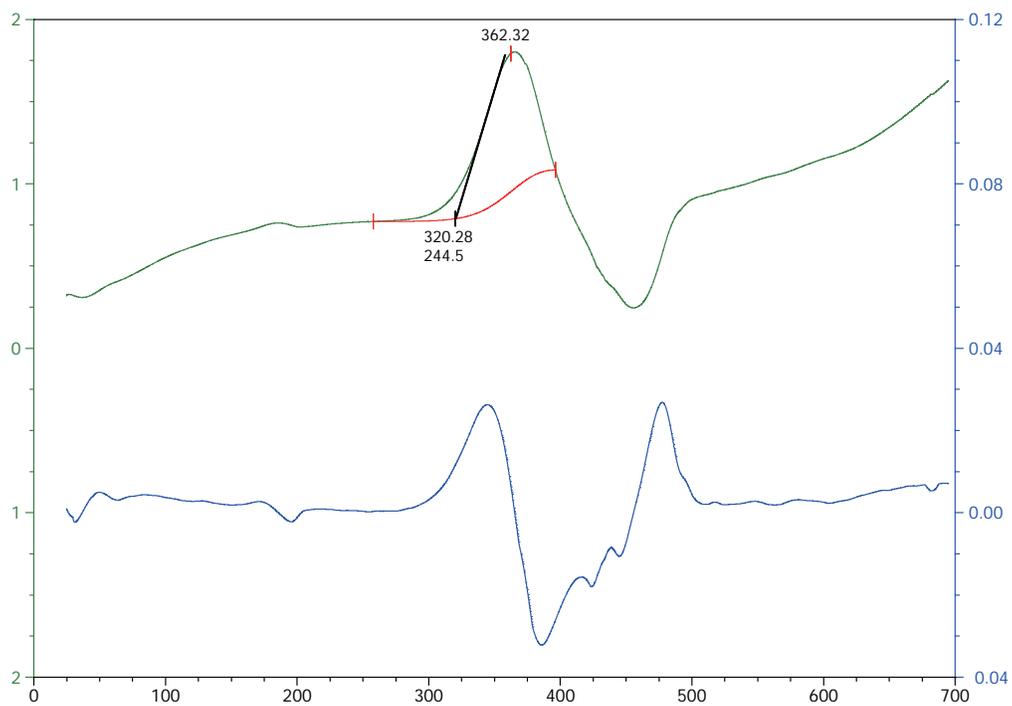
**Anexo C.4.11.** Termograma por calorimetría diferencial de barrido de la muestra NC<sub>TDA-3</sub>. (Peso de muestra: 7.0230 mg, atmósfera: N<sub>2</sub>, exoterma: arriba)



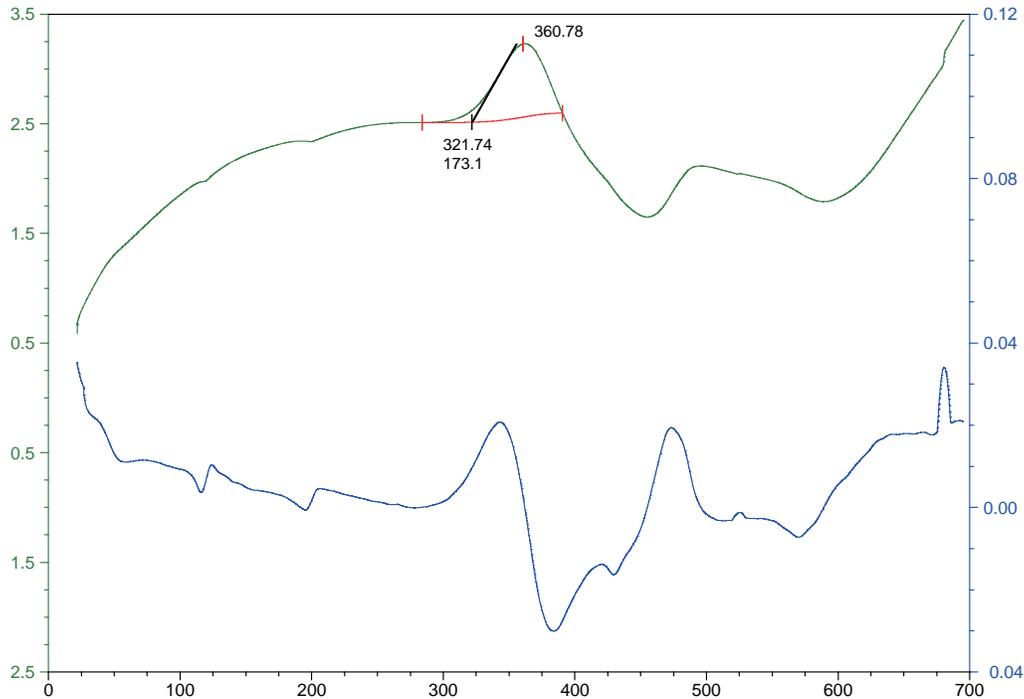
**Anexo C.4.12.** Termograma por calorimetría diferencial de barrido de la muestra NC<sub>TDA-5</sub>. (Peso de muestra: 4.5940 mg, atmósfera: N<sub>2</sub>, exoterma: arriba)



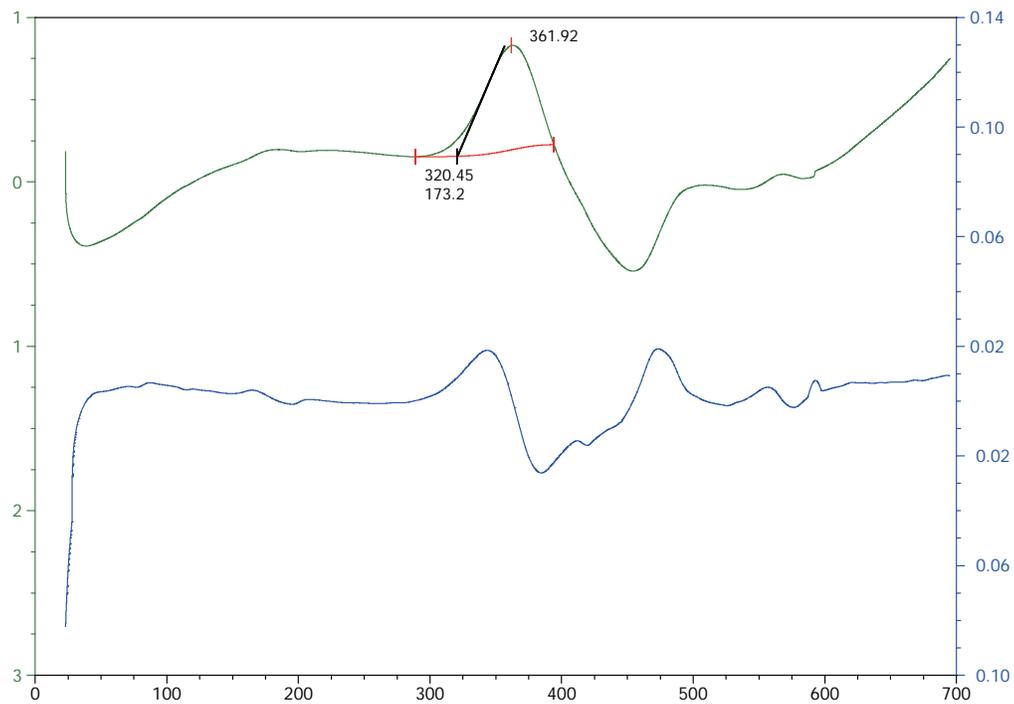
**Anexo C.4.13.** Termograma por calorimetría diferencial de barrido de la muestra NC<sub>TDA-7</sub>. (Peso de muestra: 6.5470 mg, atmósfera: N<sub>2</sub>, exoterma: arriba)



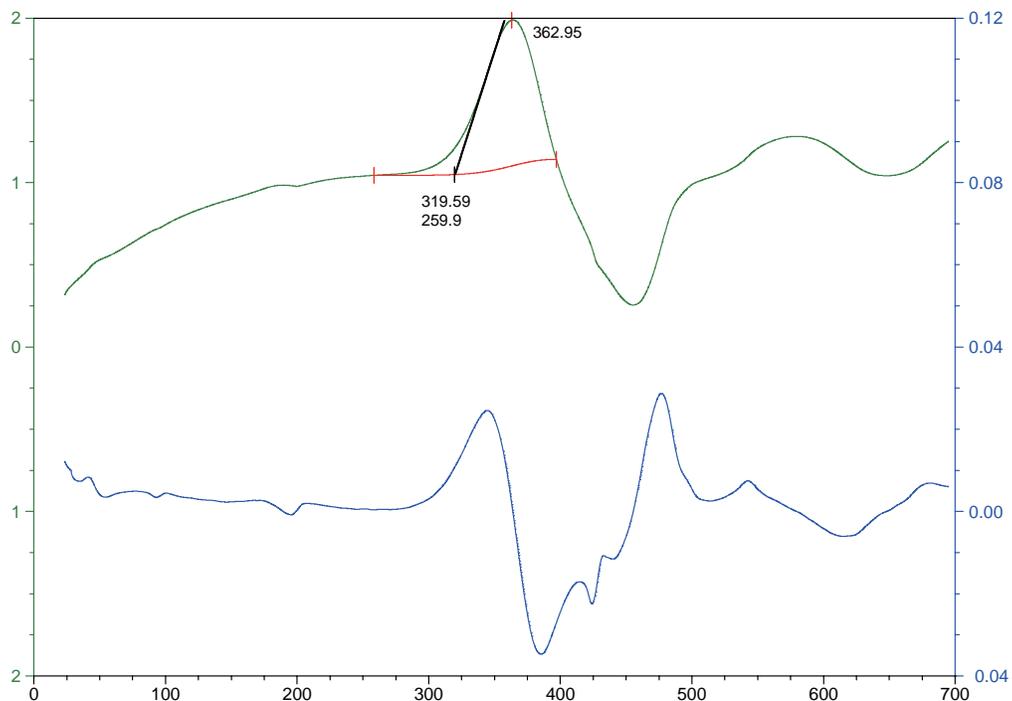
**Anexo C.4.14.** Termograma por calorimetría diferencial de barrido de la muestra NC<sub>ODA-3</sub>. (Peso de muestra: 7.0890 mg, atmósfera: N<sub>2</sub>, exoterma: arriba)



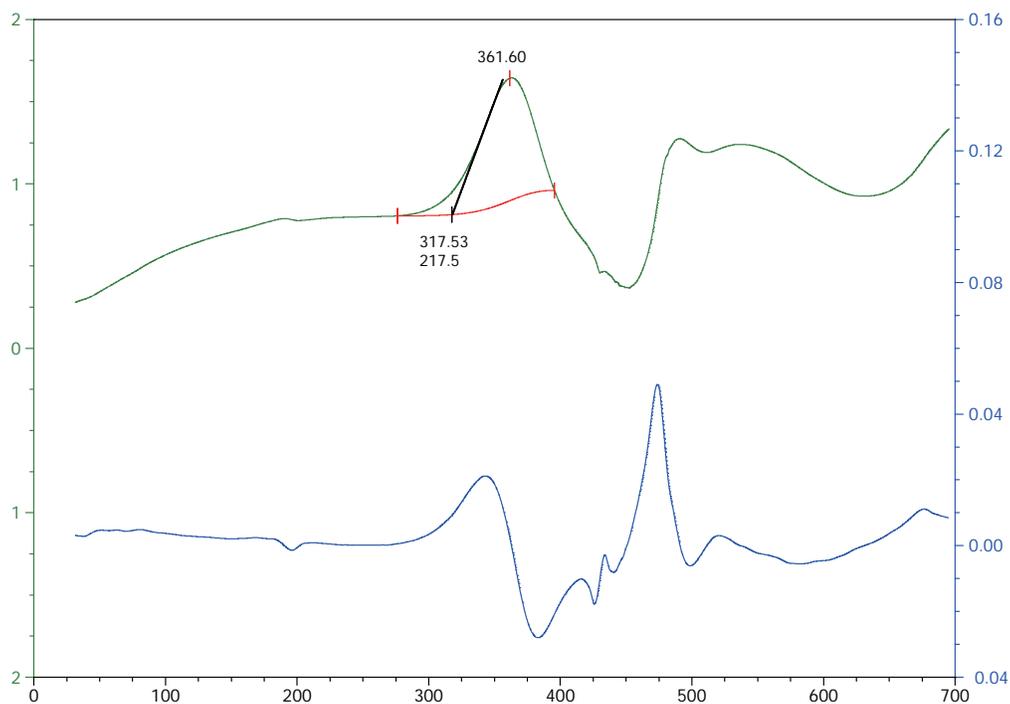
**Anexo C.4.15.** Termograma por calorimetría diferencial de barrido de la muestra NC<sub>ODA-5</sub>. (Peso de muestra: 3.3870 mg, atmósfera: N<sub>2</sub>, exoterma: arriba)



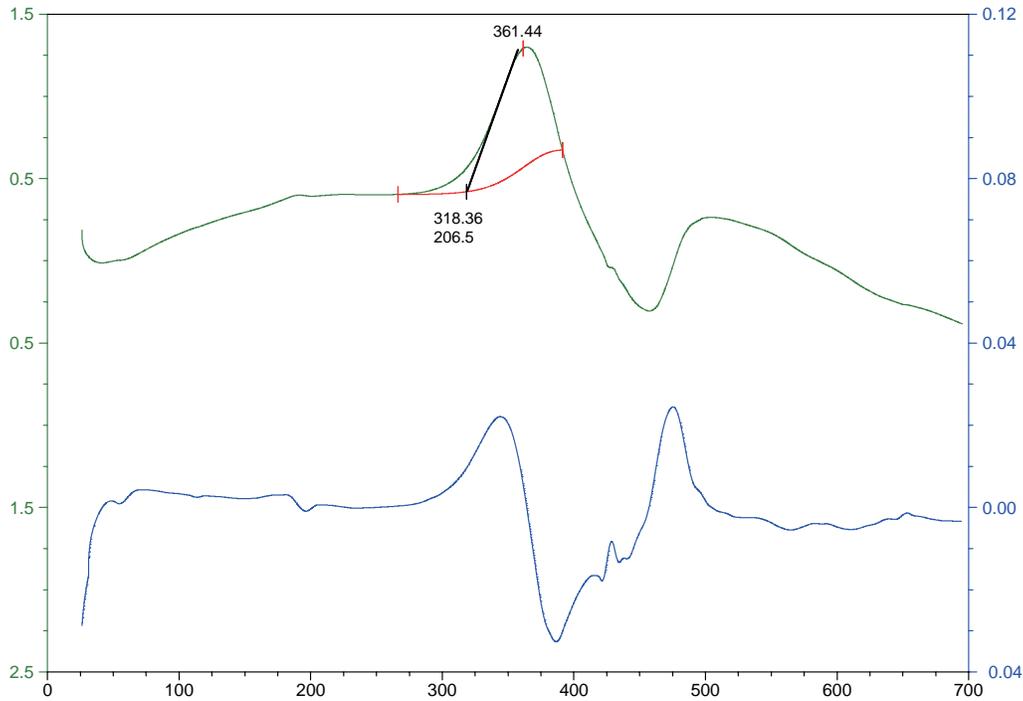
**Anexo C.4.16.** Termograma por calorimetría diferencial de barrido de la muestra NC<sub>ODA-7</sub>. (Peso de muestra: 5.8390 mg, atmósfera: N<sub>2</sub>, exoterma: arriba)



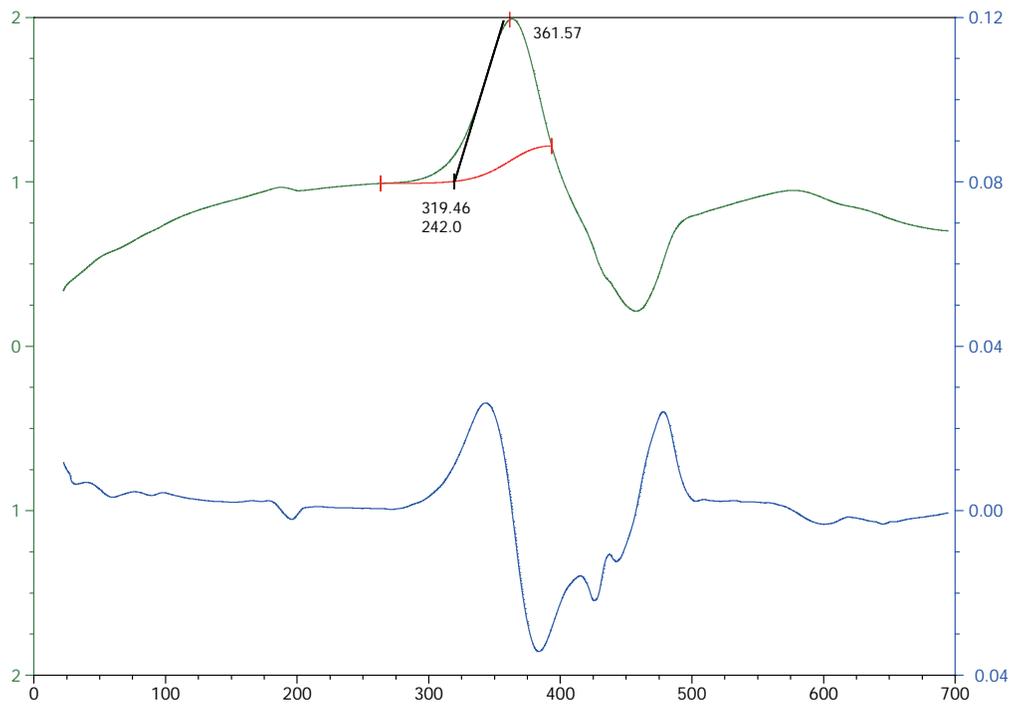
**Anexo C.4.17.** Termograma por calorimetría diferencial de barrido de la muestra NC<sub>AHS-3</sub> (Peso de muestra: 7.2220 mg, atmósfera: N<sub>2</sub>, exoterma: arriba)



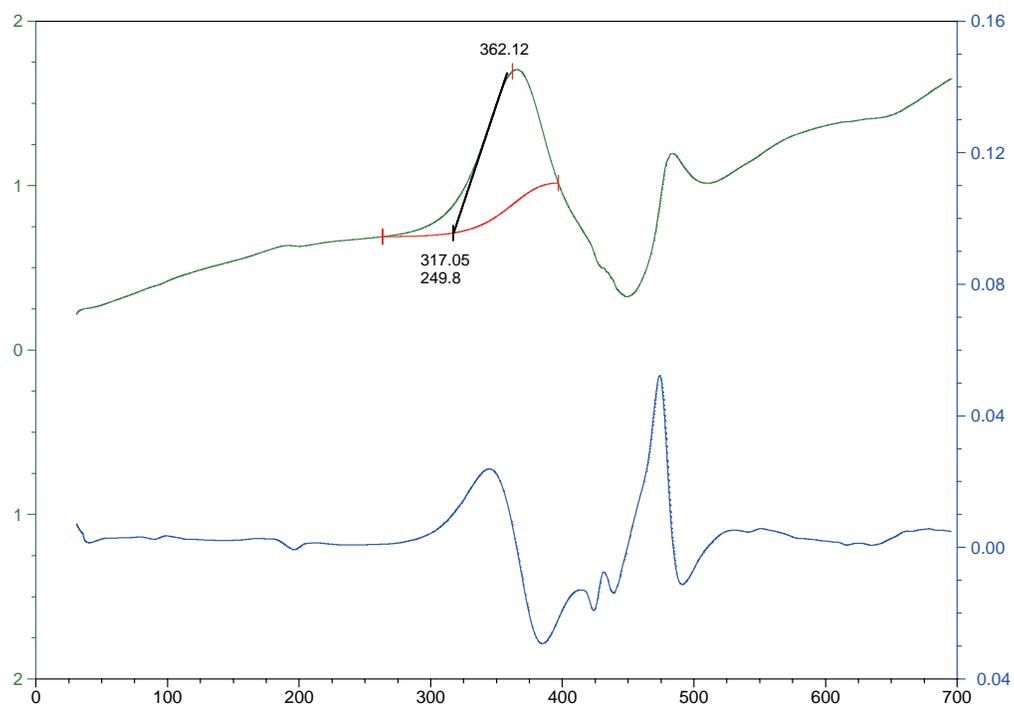
**Anexo C.4.18.** Termograma por calorimetría diferencial de barrido de la muestra NC<sub>AHS-5</sub> (Peso de muestra: 7.7740 mg, atmósfera: N<sub>2</sub>, exoterma: arriba)



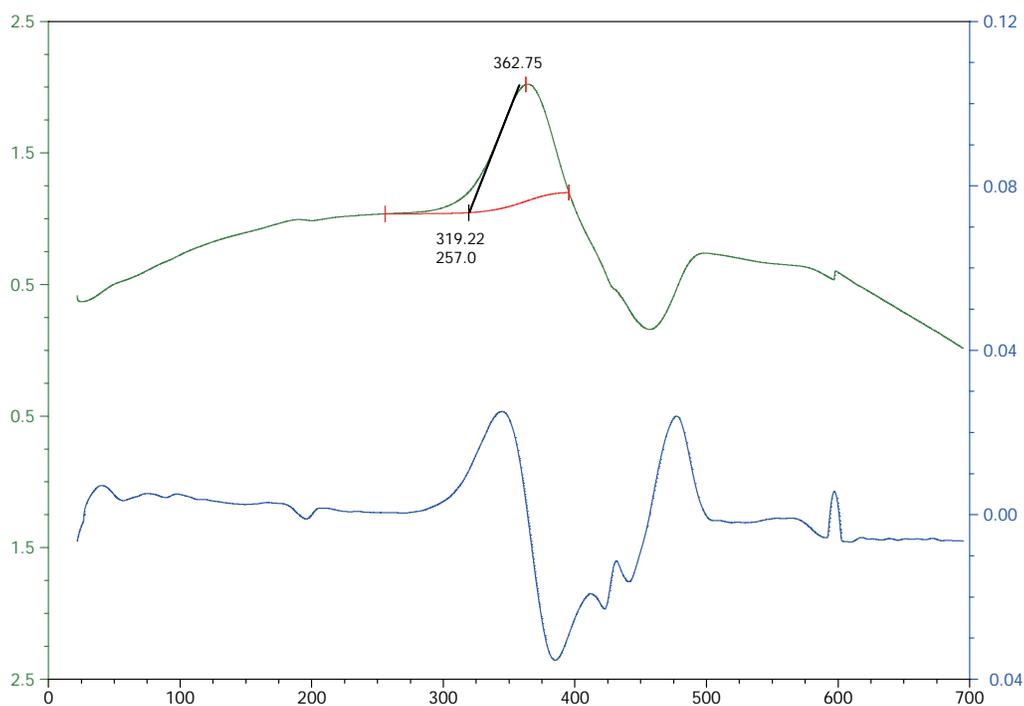
**Anexo C.4.19.** Termograma por calorimetría diferencial de barrido de la muestra NC<sub>AHS-7</sub> (Peso de muestra: 9.4130 mg, atmósfera: N<sub>2</sub>, exoterma: arriba)



**Anexo C.4.20.** Termograma por calorimetría diferencial de barrido de la muestra NC<sub>DAD-3</sub> (Peso de muestra: 6.7380 mg, atmósfera: N<sub>2</sub>, exoterma: arriba)

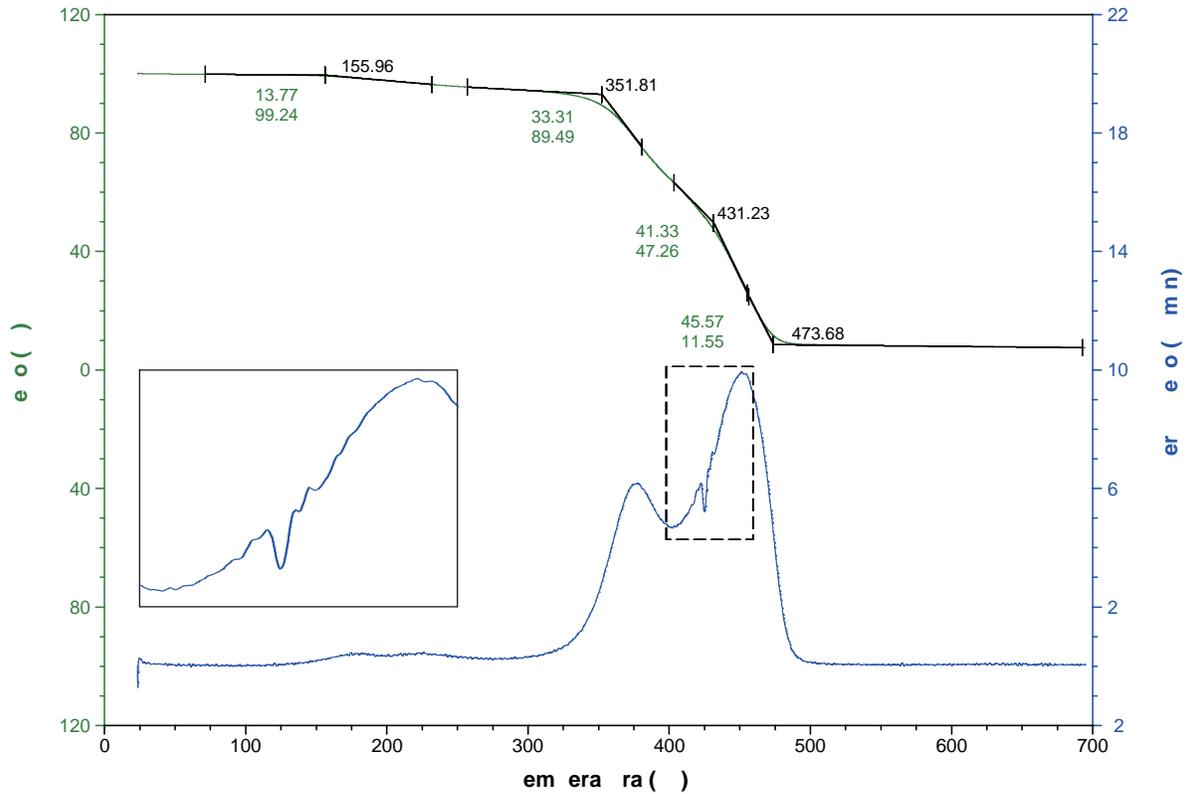


**Anexo C.4.21.** Termograma por calorimetría diferencial de barrido de la muestra NC<sub>DAD-5</sub>. (Peso de muestra: 10.2790 mg, atmósfera: N<sub>2</sub>, exoterma: arriba)

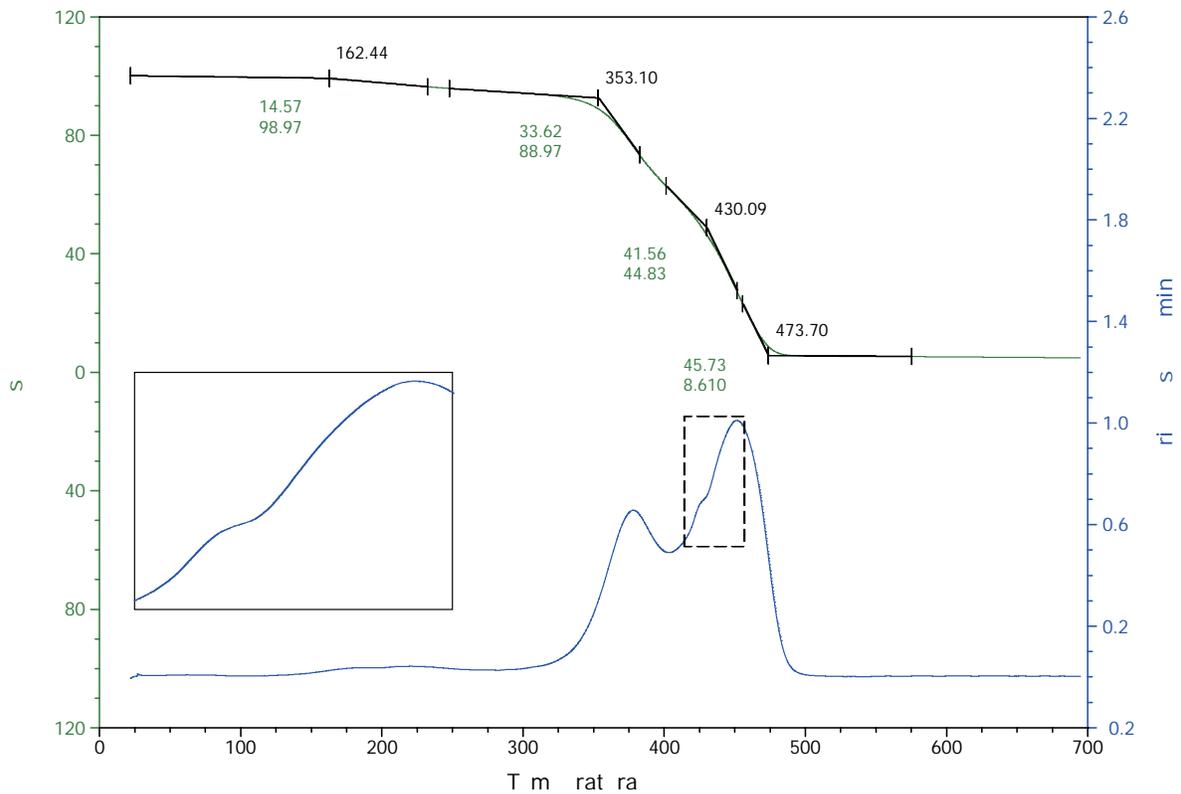


**Anexo C.4.22.** Termograma por calorimetría diferencial de barrido de la muestra NC<sub>DAD-7</sub>. (Peso de muestra: 6.5860 mg, atmósfera: N<sub>2</sub>, exoterma: arriba)

## Anexo C

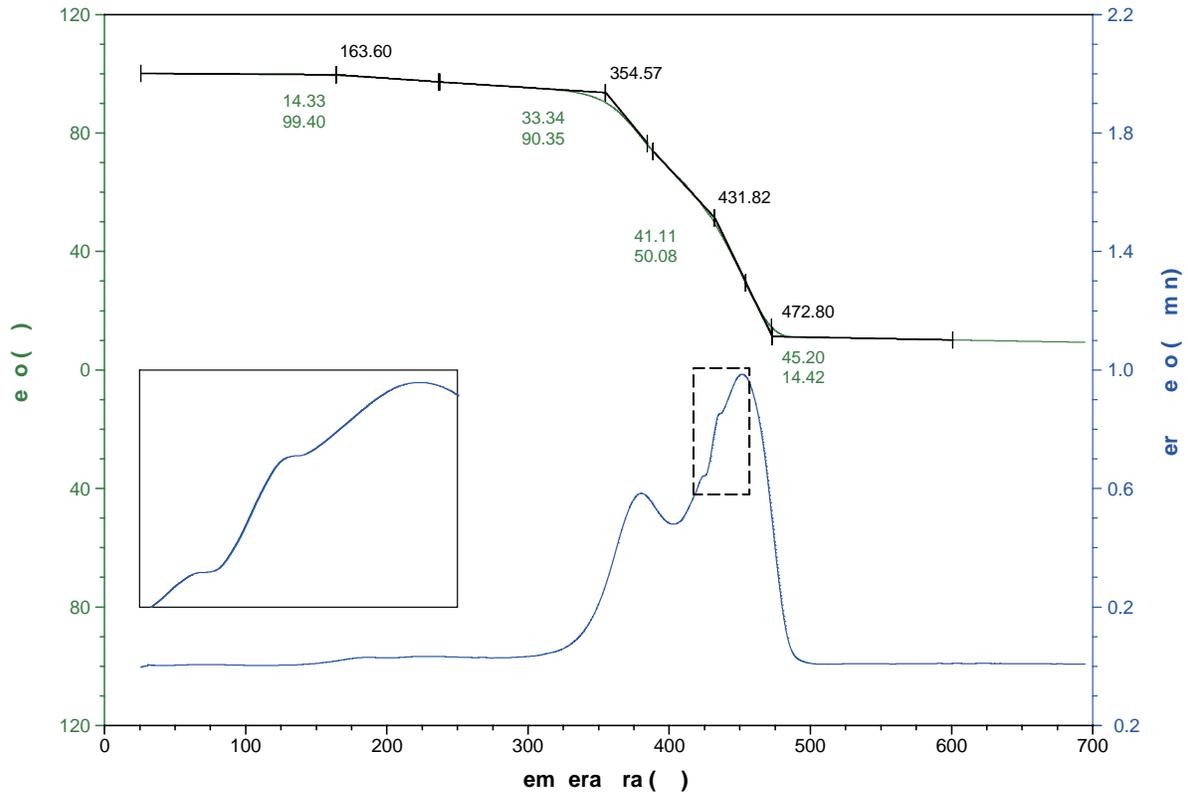


**Anexo C.5.1.** Termograma por análisis termogravimétrico de la muestra C<sub>R</sub>. (Peso de muestra: 6.0550 mg, atmósfera: N<sub>2</sub>)

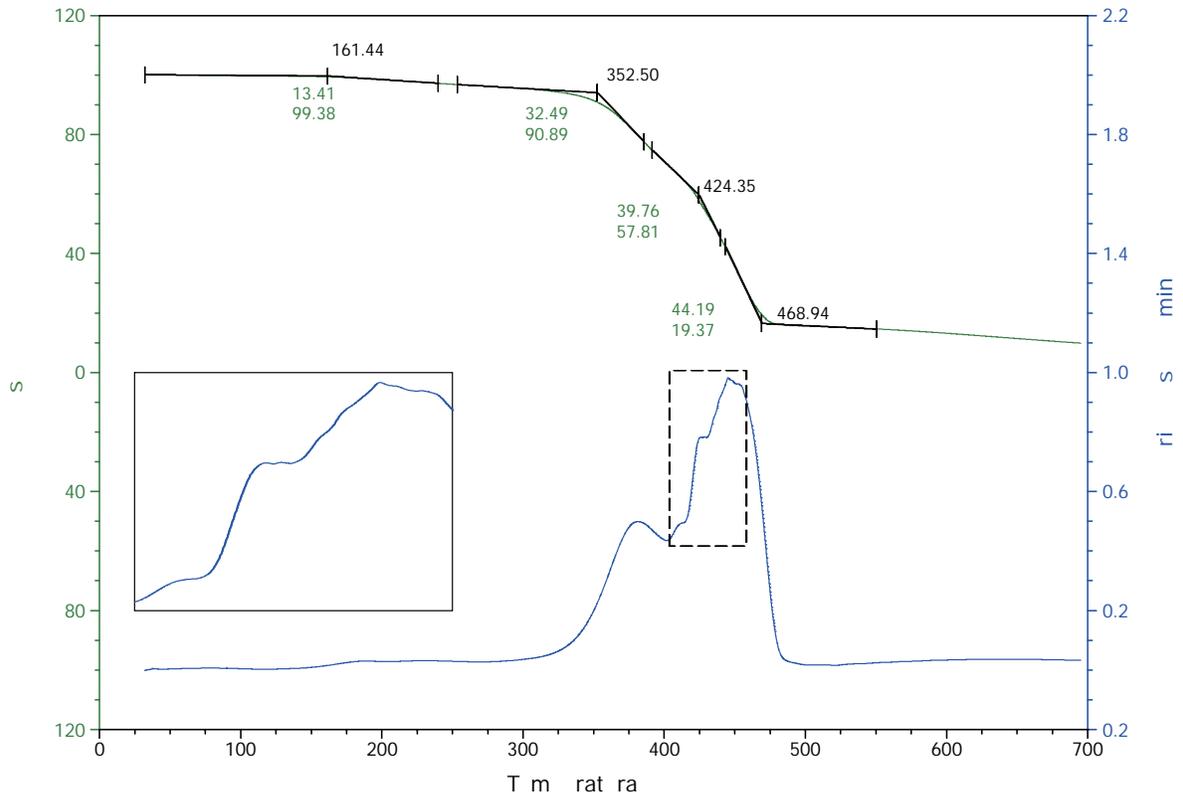


**Anexo C.5.2.** Termograma por análisis termogravimétrico de la muestra NC<sub>MMT-3</sub>. (Peso de muestra: 4.7310 mg, atmósfera: N<sub>2</sub>)

## Anexo C

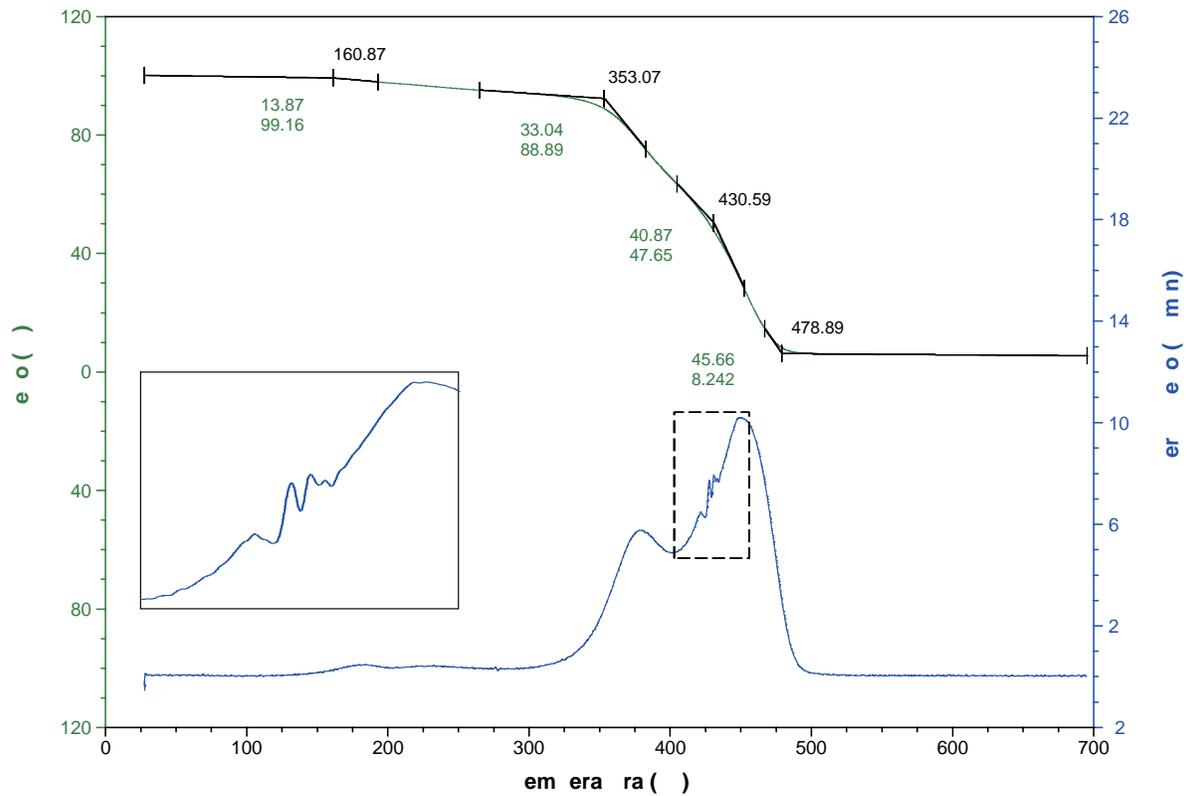


**Anexo C.5.3.** Termograma por análisis termogravimétrico de la muestra NC<sub>MMT-5</sub>. (Peso de muestra: 8.5660 mg, atmósfera: N<sub>2</sub>)

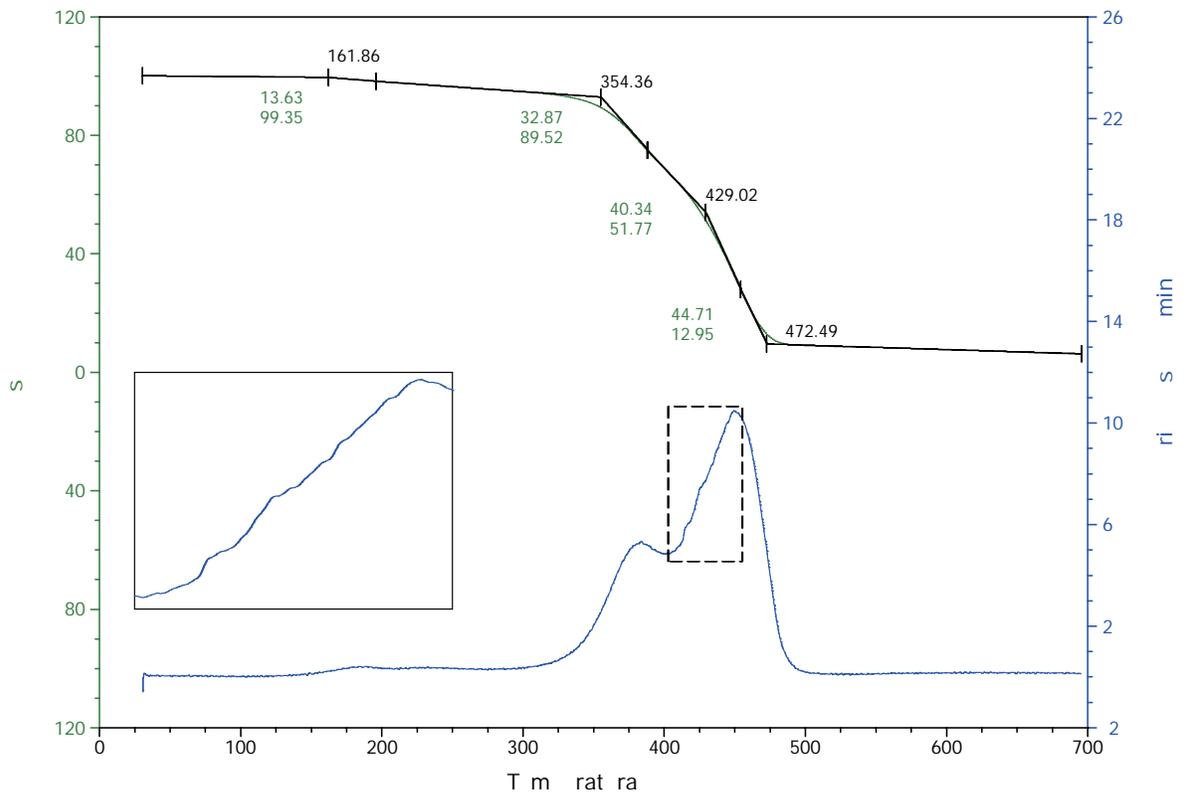


**Anexo C.5.4.** Termograma por análisis termogravimétrico de la muestra NC<sub>MMT-7</sub>. (Peso de muestra: 9.9780 mg, atmósfera: N<sub>2</sub>)

## Anexo C

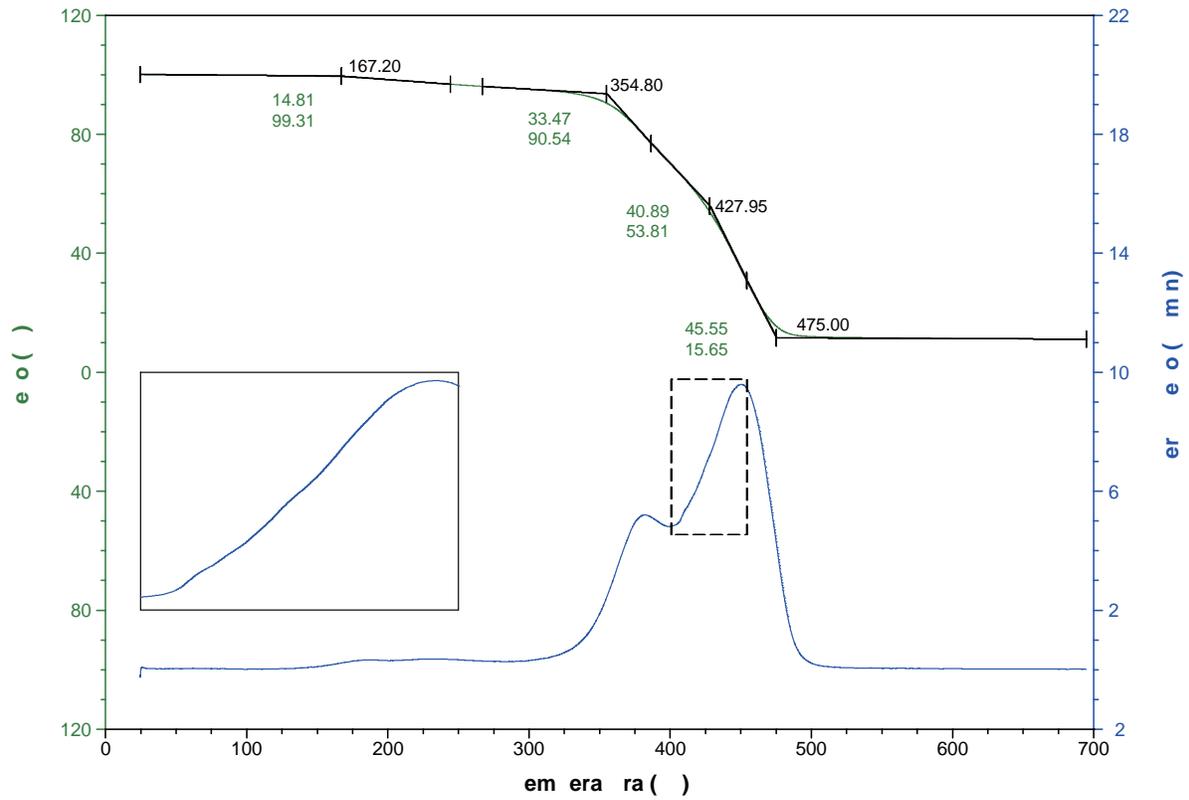


**Anexo C.5.5.** Termograma por análisis termogravimétrico de la muestra NC<sub>UDA-3</sub>. (Peso de muestra: 8.2700 mg, atmósfera: N<sub>2</sub>)

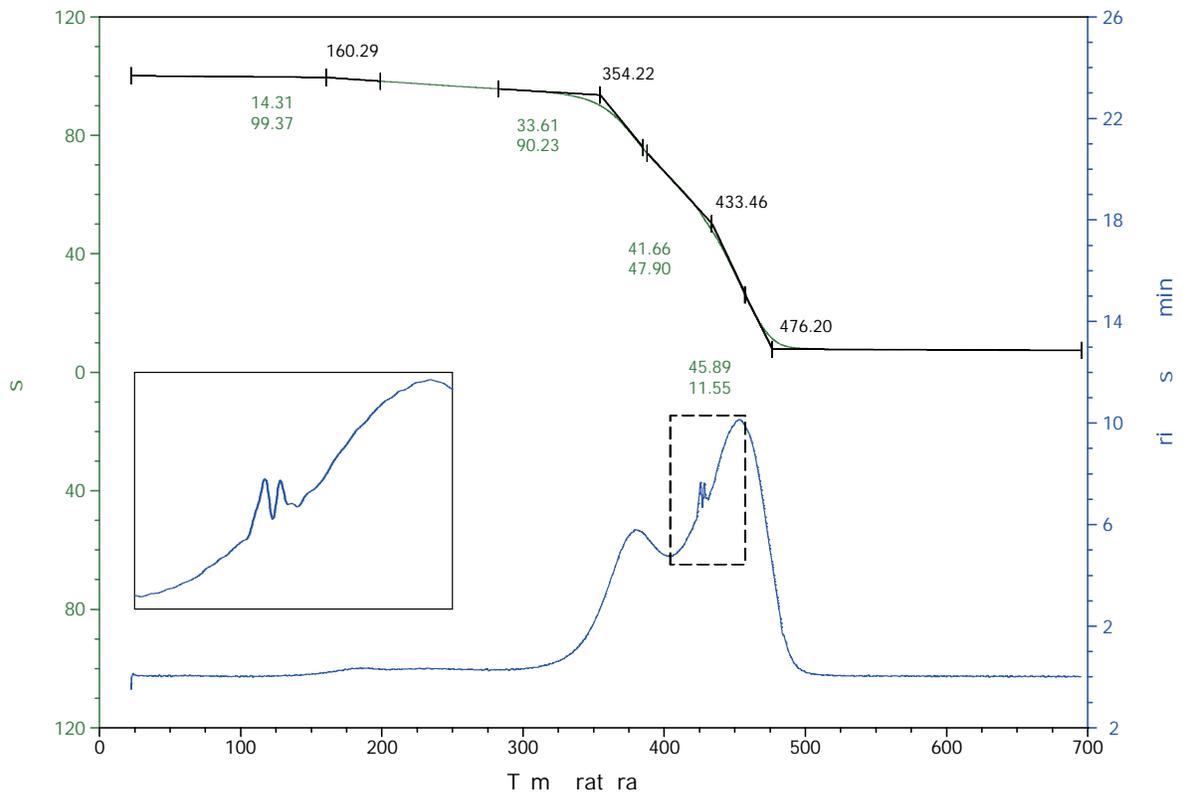


**Anexo C.5.6.** Termograma por análisis termogravimétrico de la muestra NC<sub>UDA-5</sub>. (Peso de muestra: 7.4090 mg, atmósfera: N<sub>2</sub>)

## Anexo C

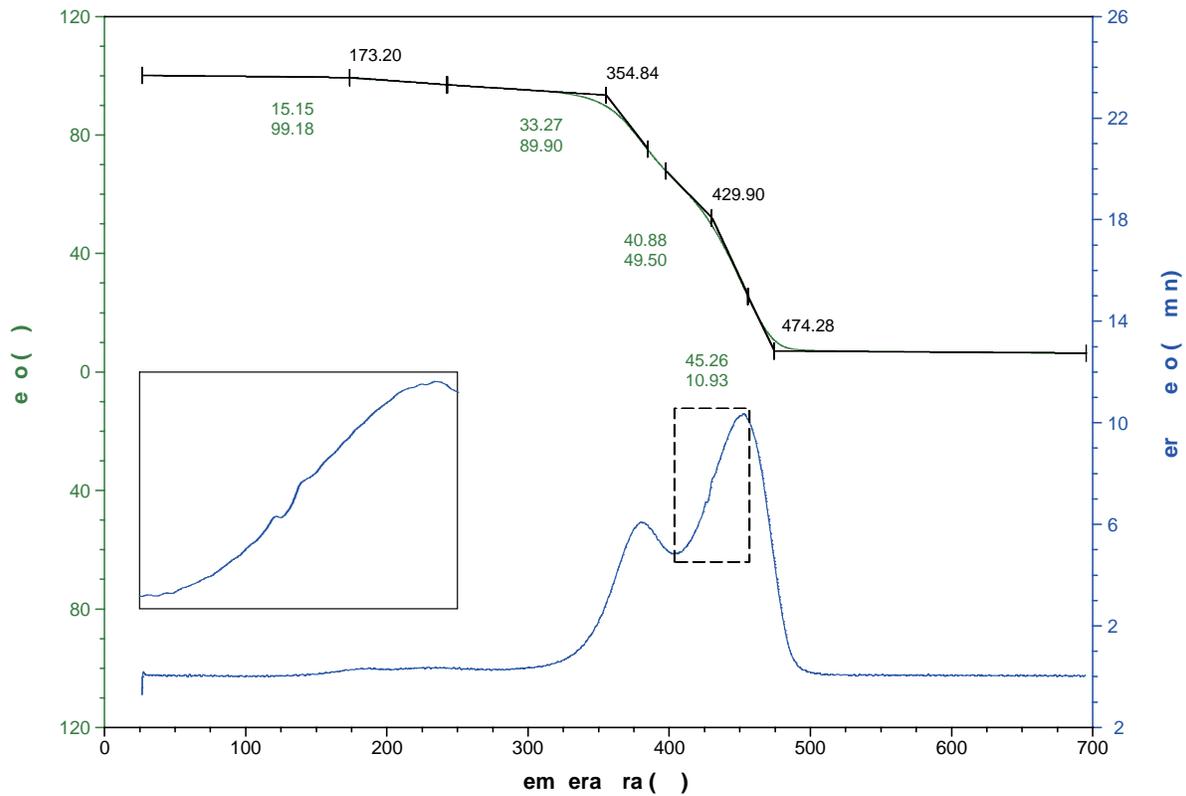


**Anexo C.5.7.** Termograma por análisis termogravimétrico de la muestra NC<sub>UDA-7</sub>. (Peso de muestra: 9.8710 mg, atmósfera: N<sub>2</sub>)

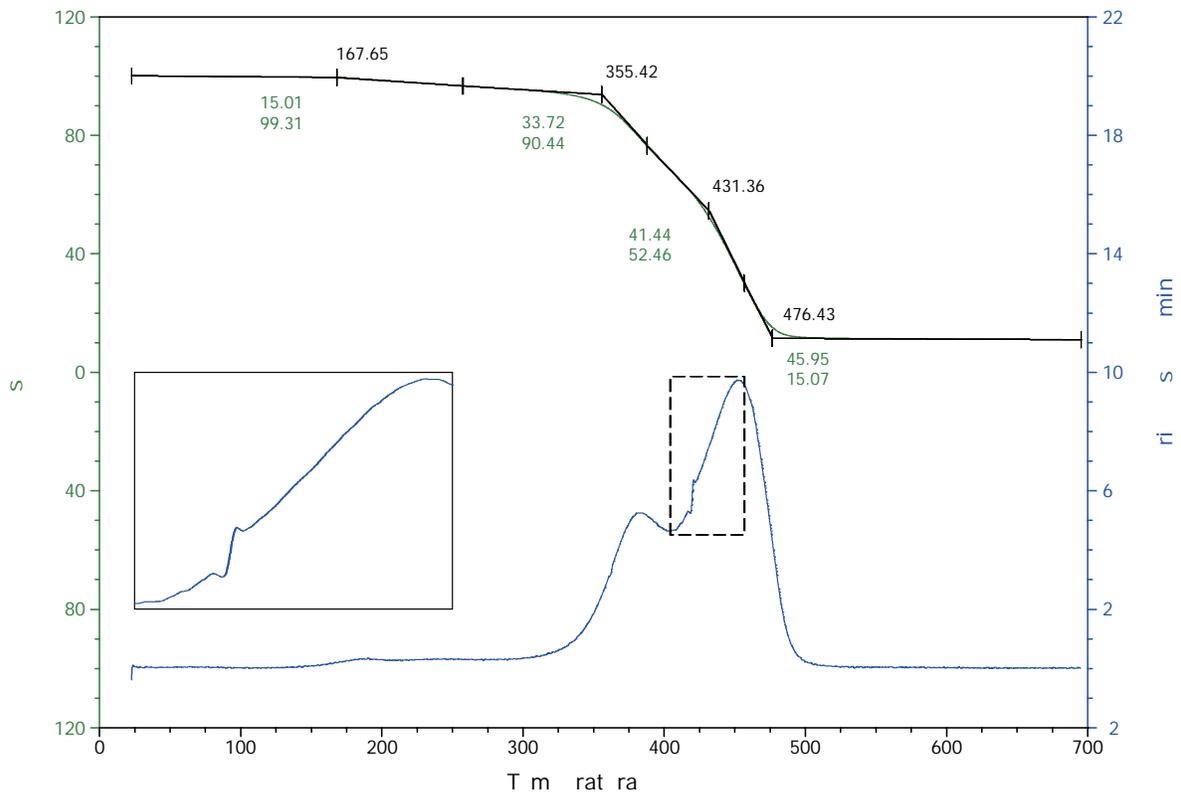


**Anexo C.5.8.** Termograma por análisis termogravimétrico de la muestra NC<sub>DDA-3</sub>. (Peso de muestra: 8.1450 mg, atmósfera: N<sub>2</sub>)

## Anexo C

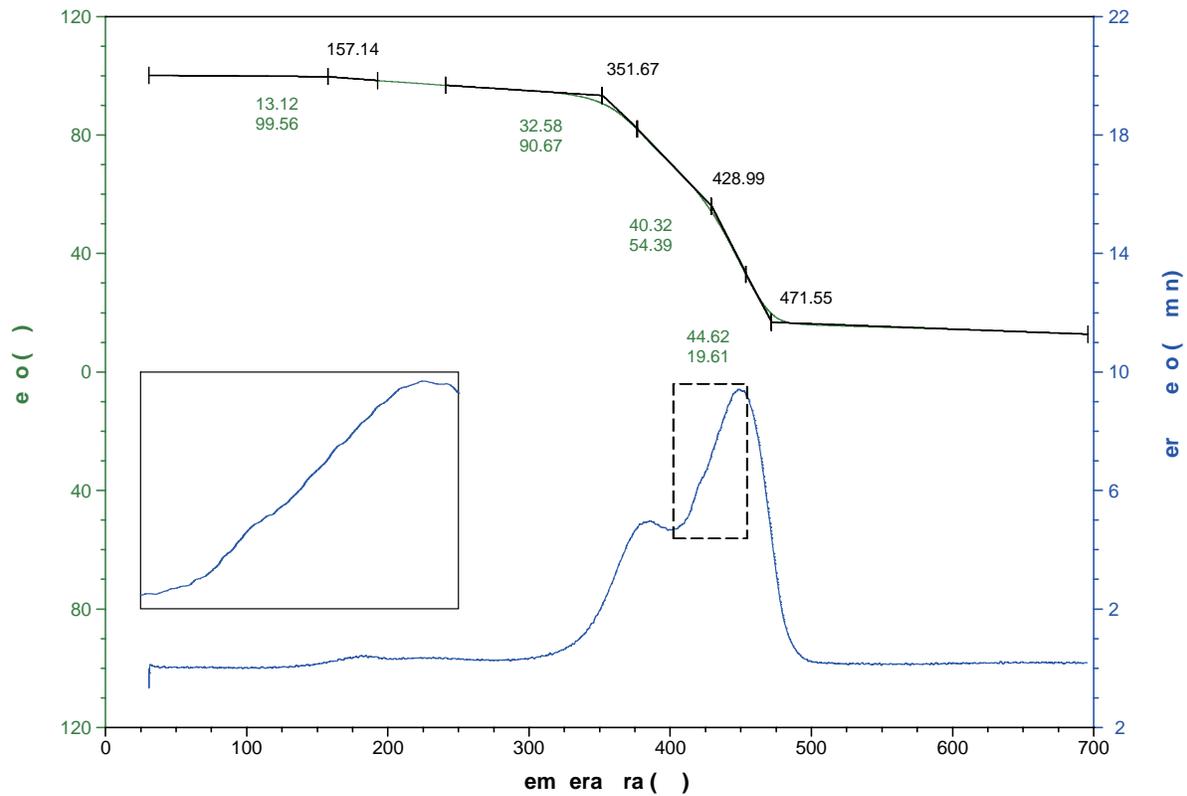


**Anexo C.5.9.** Termograma por análisis termogravimétrico de la muestra NC<sub>DDA-5</sub>. (Peso de muestra: 6.4160 mg, atmósfera: N<sub>2</sub>)

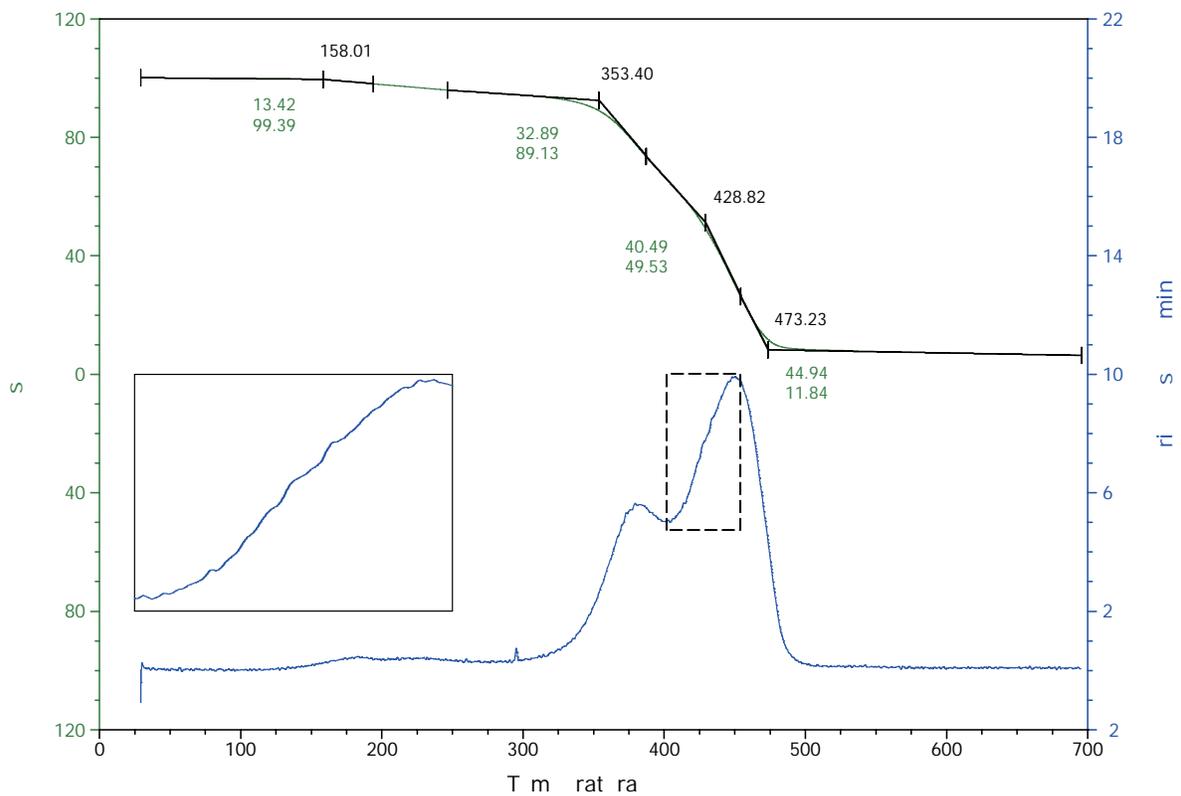


**Anexo C.5.10.** Termograma por análisis termogravimétrico de la muestra NC<sub>DDA-7</sub>. (Peso de muestra: 10.418 mg, atmósfera: N<sub>2</sub>)

## Anexo C

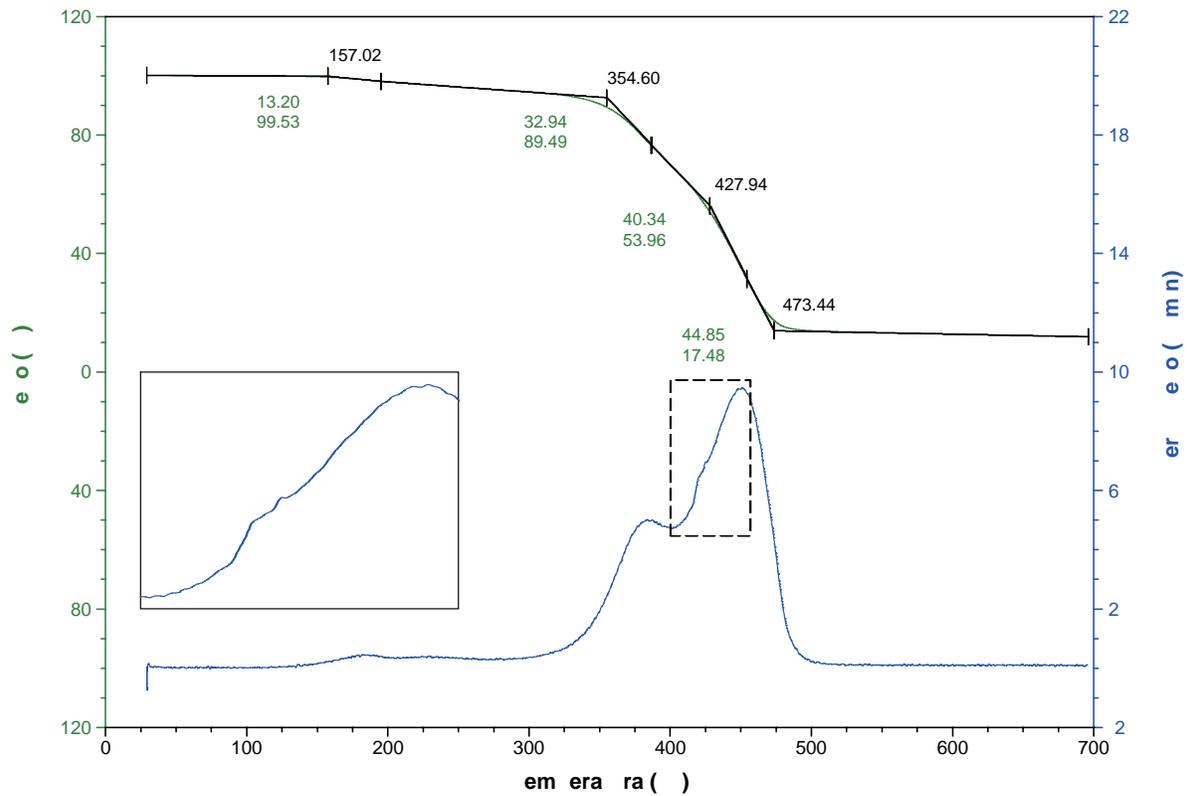


**Anexo C.5.11.** Termograma por análisis termogravimétrico de la muestra NC<sub>TDA-3</sub>. (Peso de muestra: 7.0230 mg, atmósfera: N<sub>2</sub>)

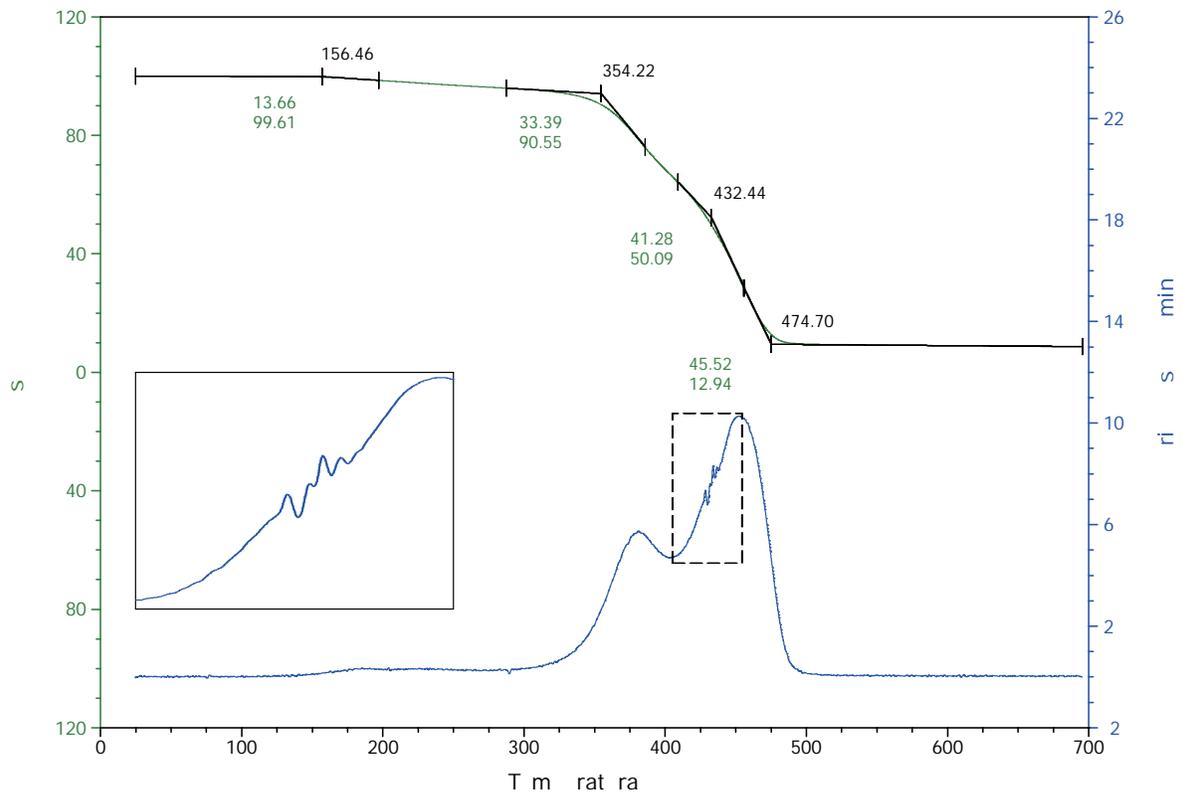


**Anexo C.5.12.** Termograma por análisis termogravimétrico de la muestra NC<sub>TDA-5</sub>. (Peso de muestra: 4.5940 mg, atmósfera: N<sub>2</sub>)

## Anexo C

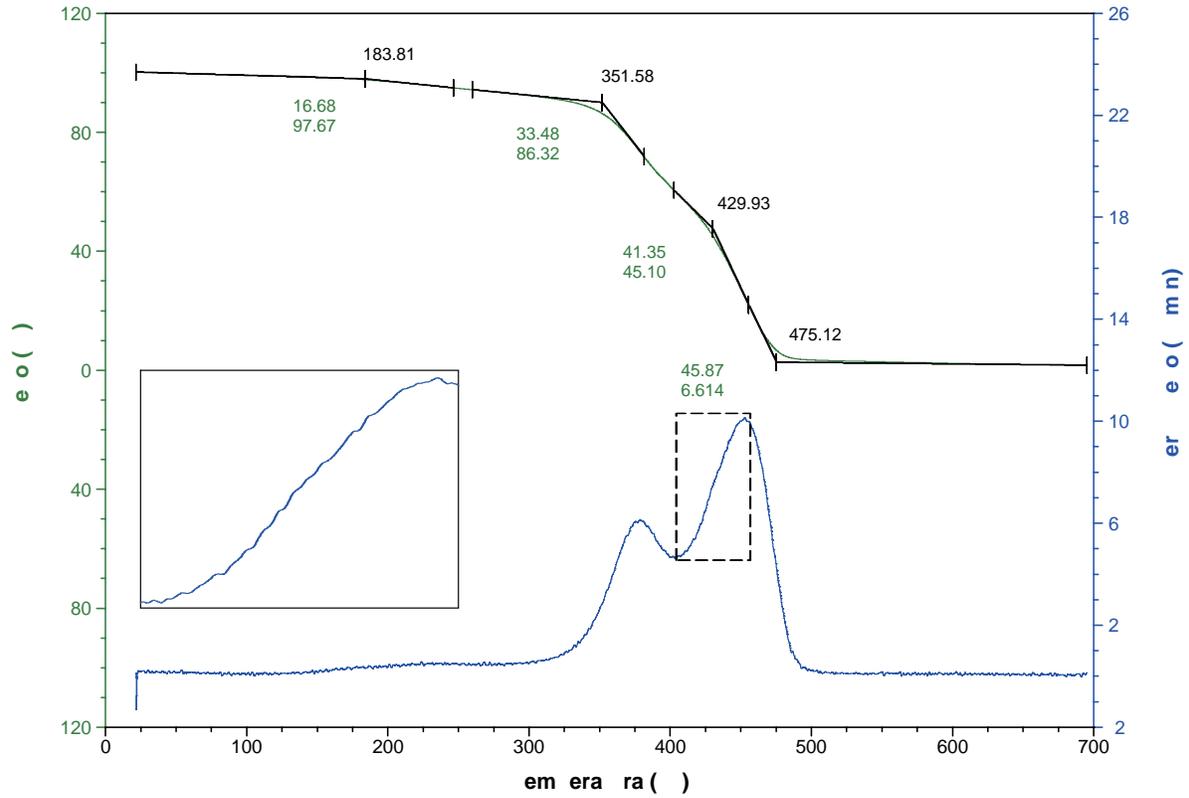


**Anexo C.5.13.** Termograma por análisis termogravimétrico de la muestra NC<sub>TDA-7</sub>. (Peso de muestra: 6.5470 mg, atmósfera: N<sub>2</sub>)

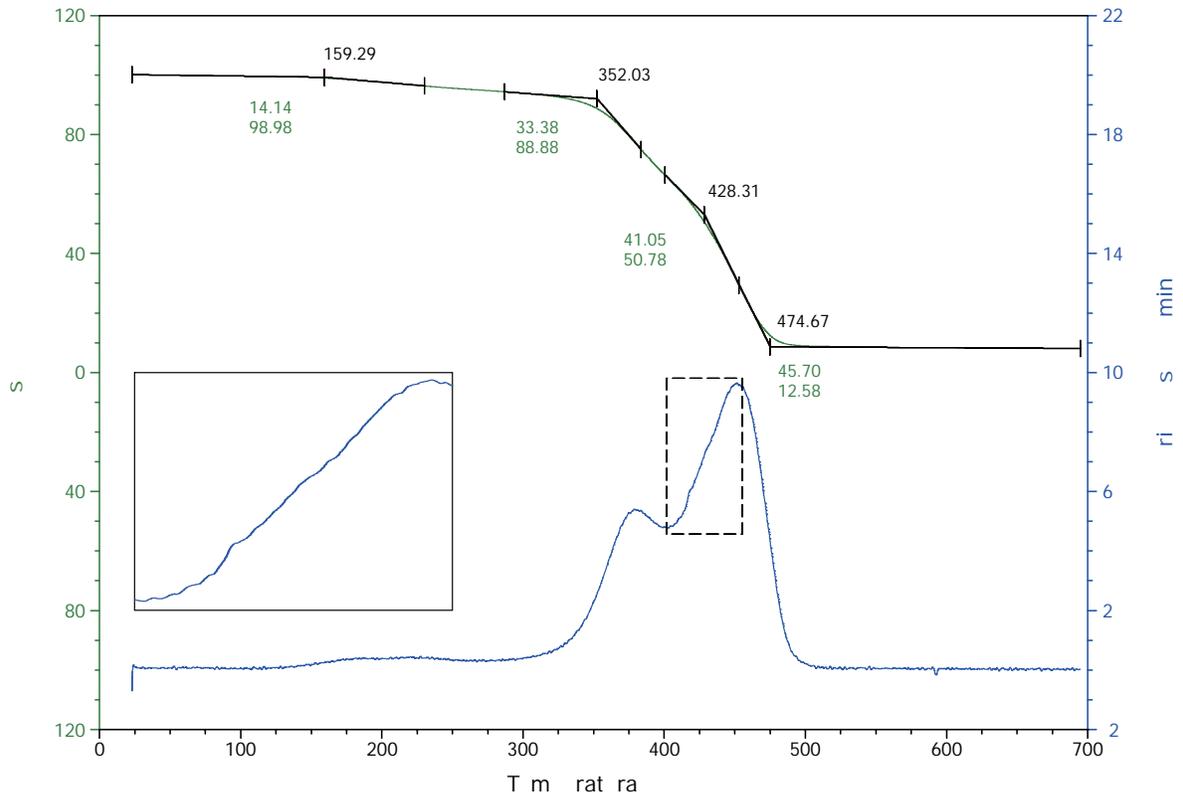


**Anexo C.5.14.** Termograma por análisis termogravimétrico de la muestra NC<sub>ODA-3</sub>. (Peso de muestra: 7.0890 mg, atmósfera: N<sub>2</sub>)

## Anexo C

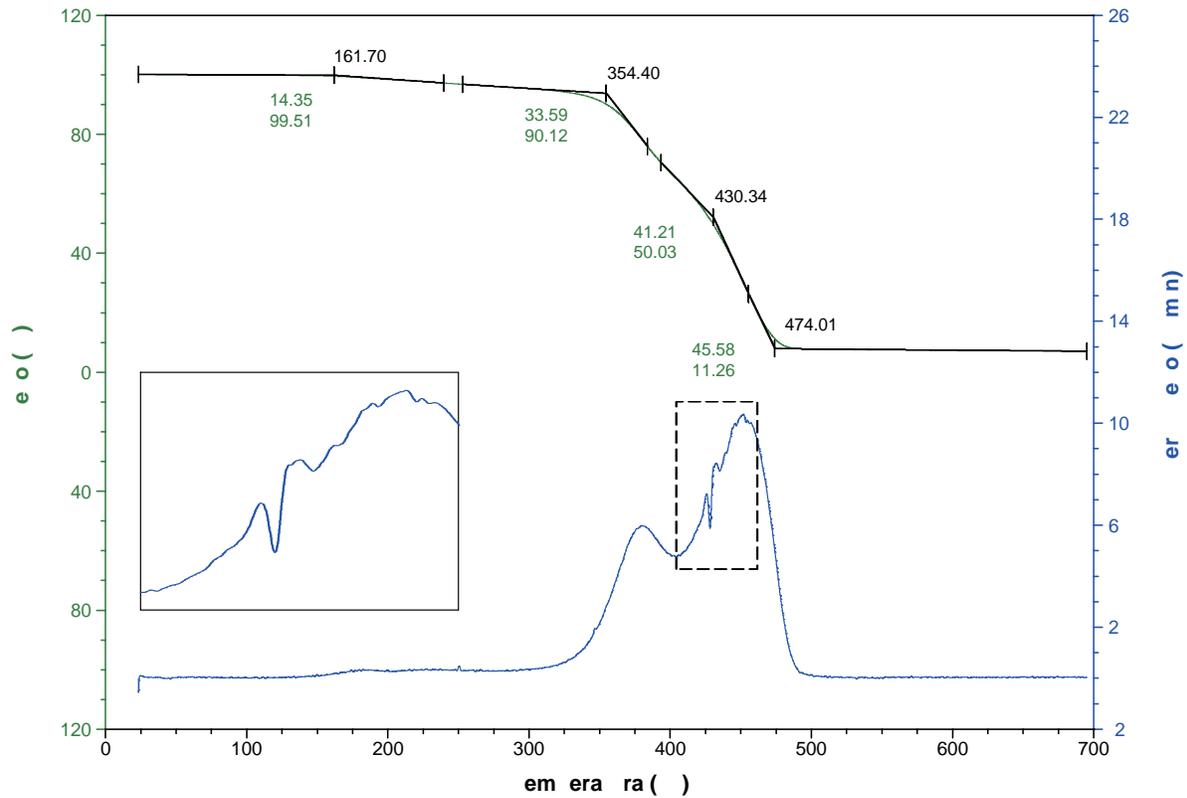


**Anexo C.5.15.** Termograma por análisis termogravimétrico de la muestra NC<sub>ODA-5</sub>. (Peso de muestra: 3.3870 mg, atmósfera: N<sub>2</sub>)

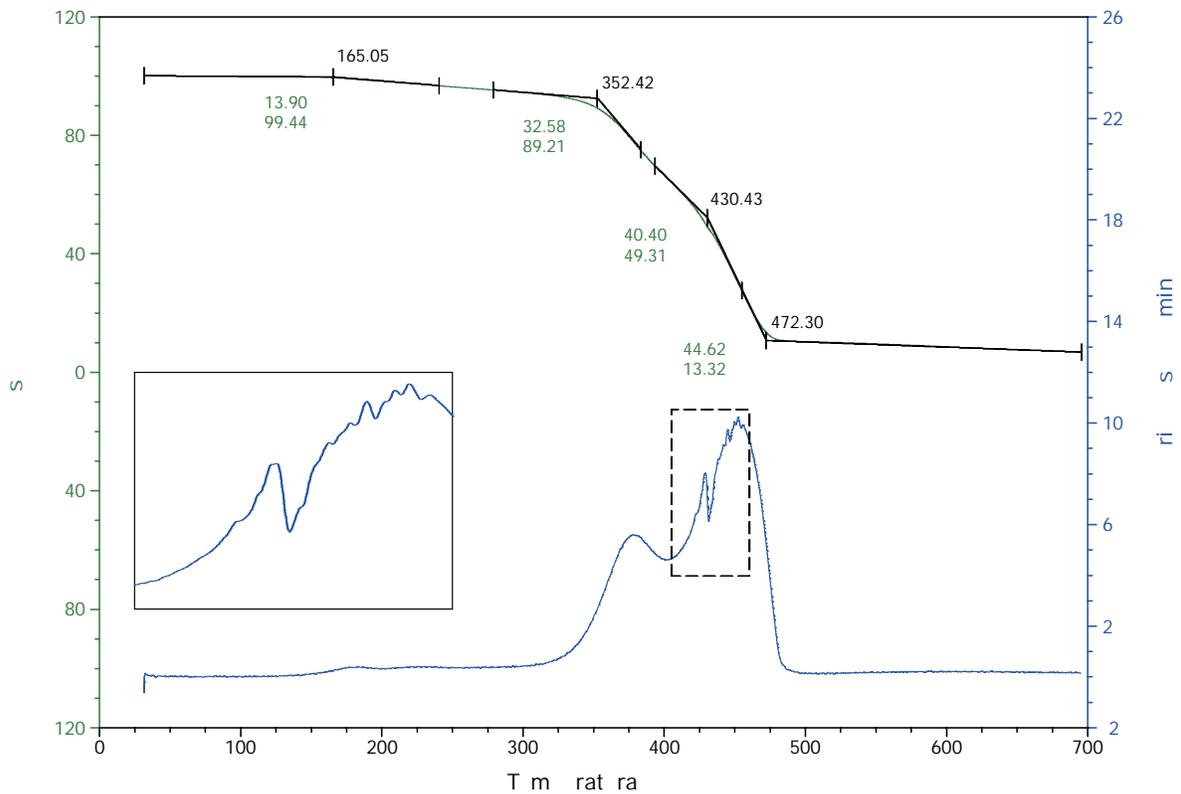


**Anexo C.5.16.** Termograma por análisis termogravimétrico de la muestra NC<sub>ODA-7</sub>. (Peso de muestra: 5.8390 mg, atmósfera: N<sub>2</sub>)

## Anexo C

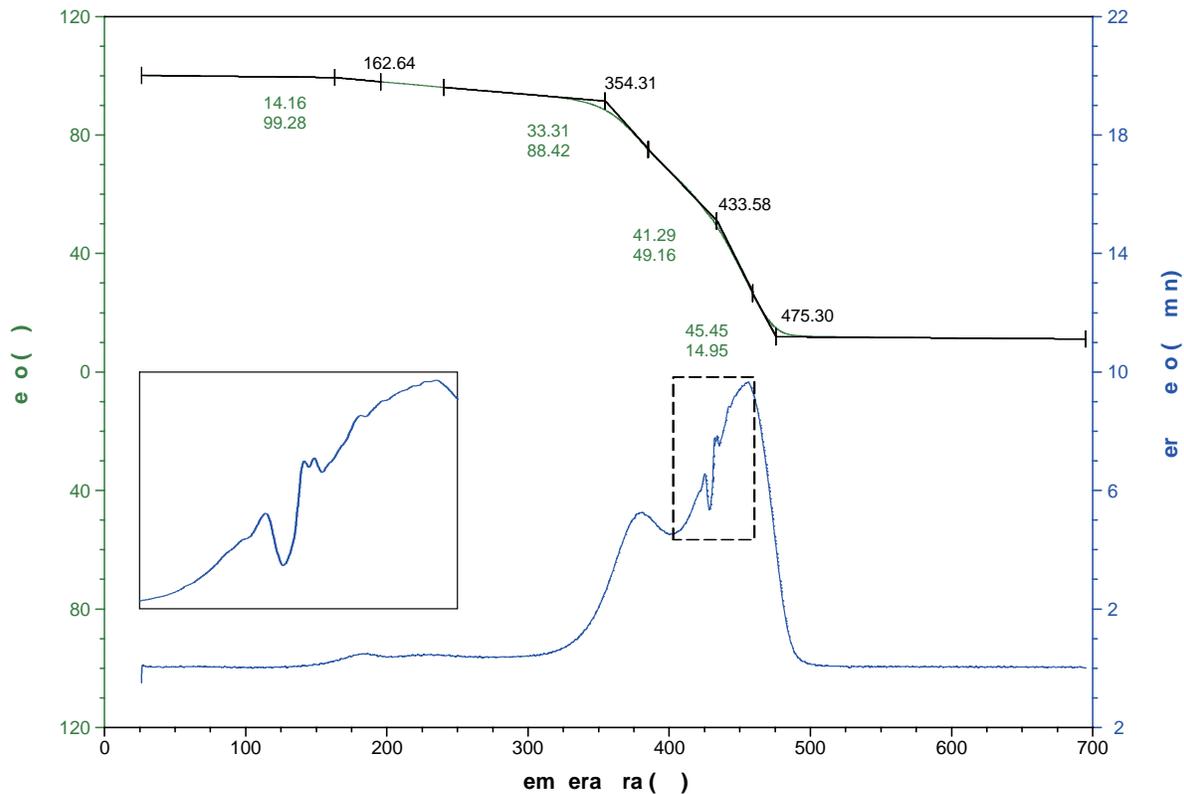


**Anexo C.5.17.** Termograma por análisis termogravimétrico de la muestra  $NC_{AHS-3}$ . (Peso de muestra: 7.2220 mg, atmósfera:  $N_2$ )

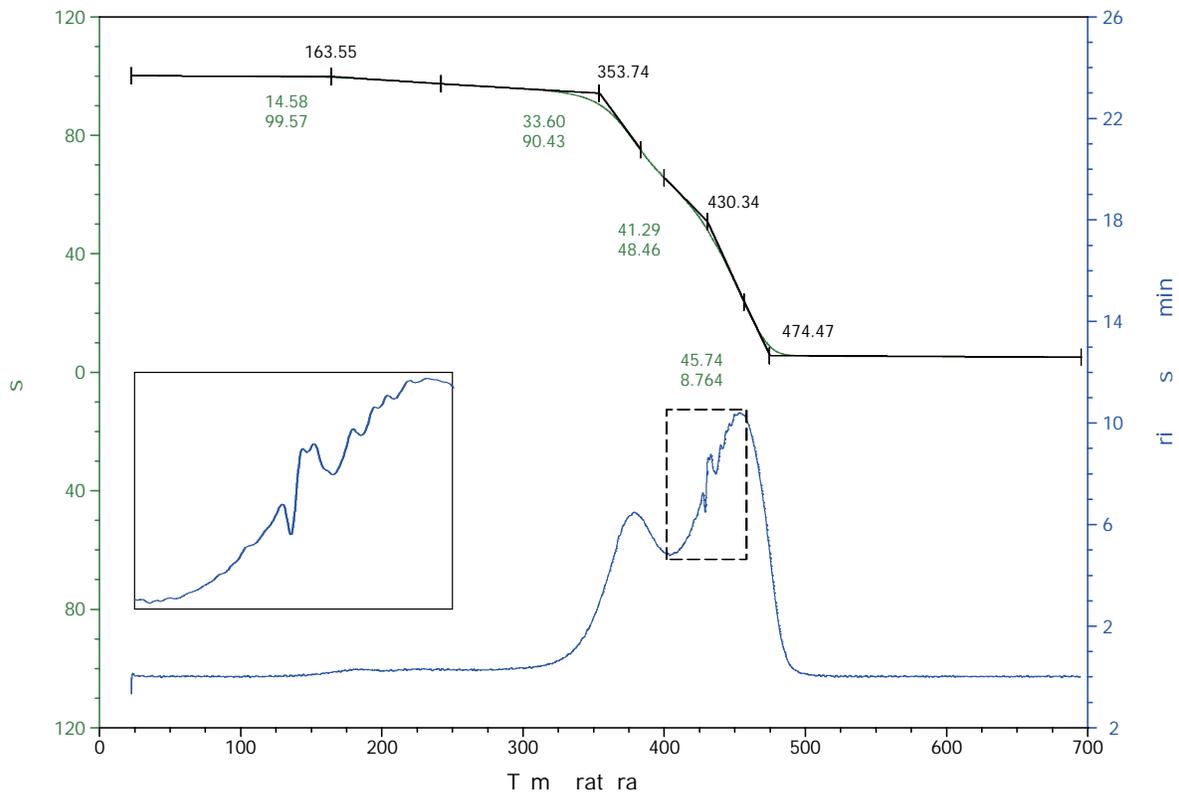


**Anexo C.5.18.** Termograma por análisis termogravimétrico de la muestra  $NC_{AHS-5}$ . (Peso de muestra: 7.7740 mg, atmósfera:  $N_2$ )

## Anexo C

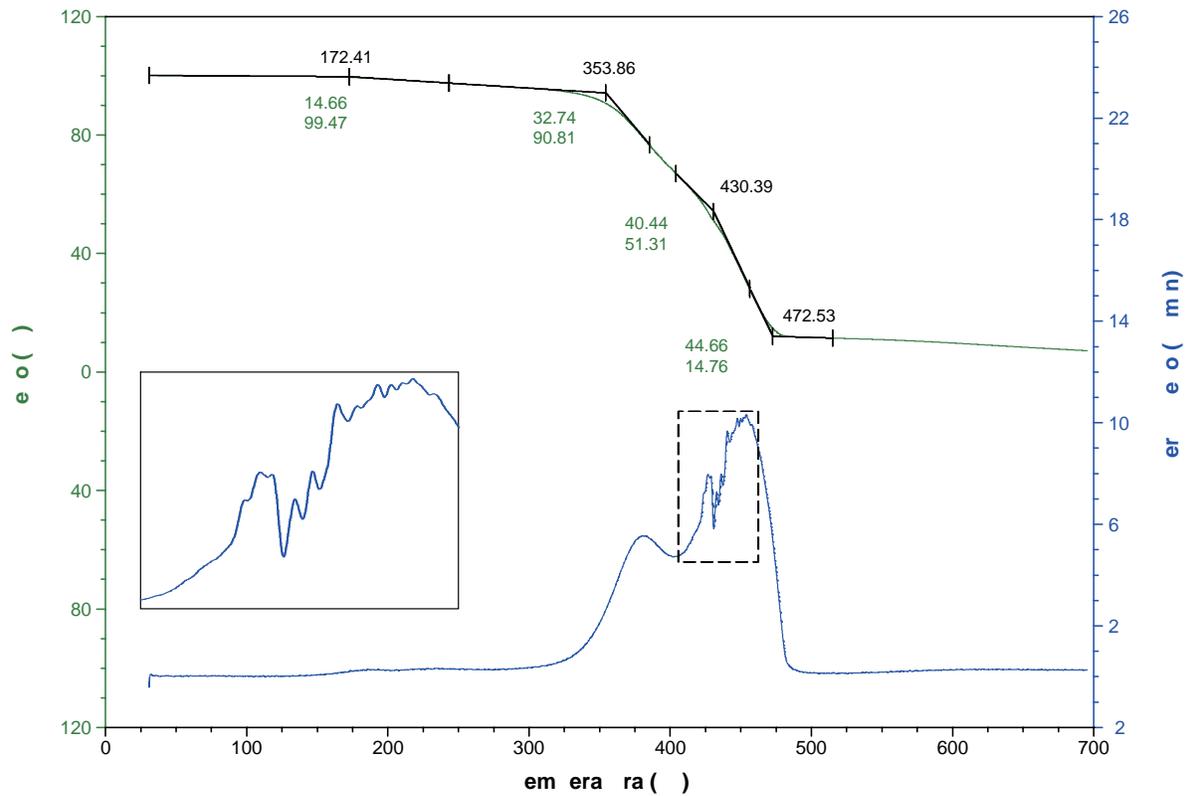


**Anexo C.5.19.** Termograma por análisis termogravimétrico de la muestra NC<sub>AHS-7</sub>. (Peso de muestra: 9.4130 mg, atmósfera: N<sub>2</sub>)

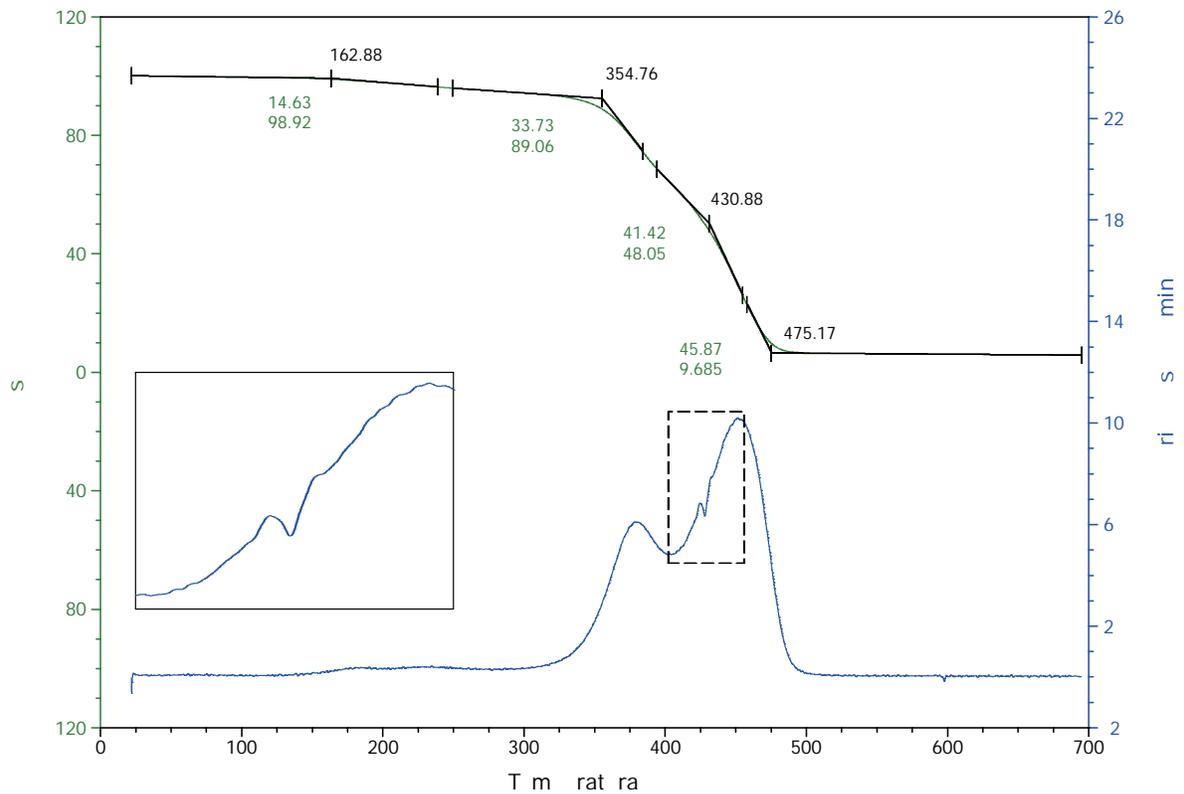


**Anexo C.5.20.** Termograma por análisis termogravimétrico de la muestra NC<sub>DAD-3</sub>. (Peso de muestra: 6.7380 mg, atmósfera: N<sub>2</sub>)

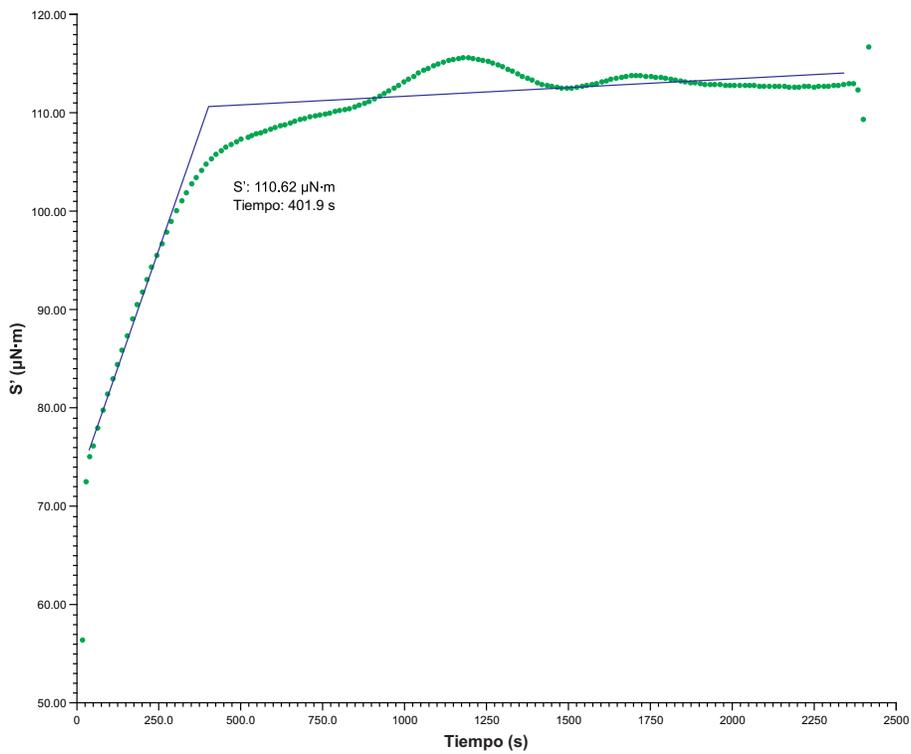
## Anexo C



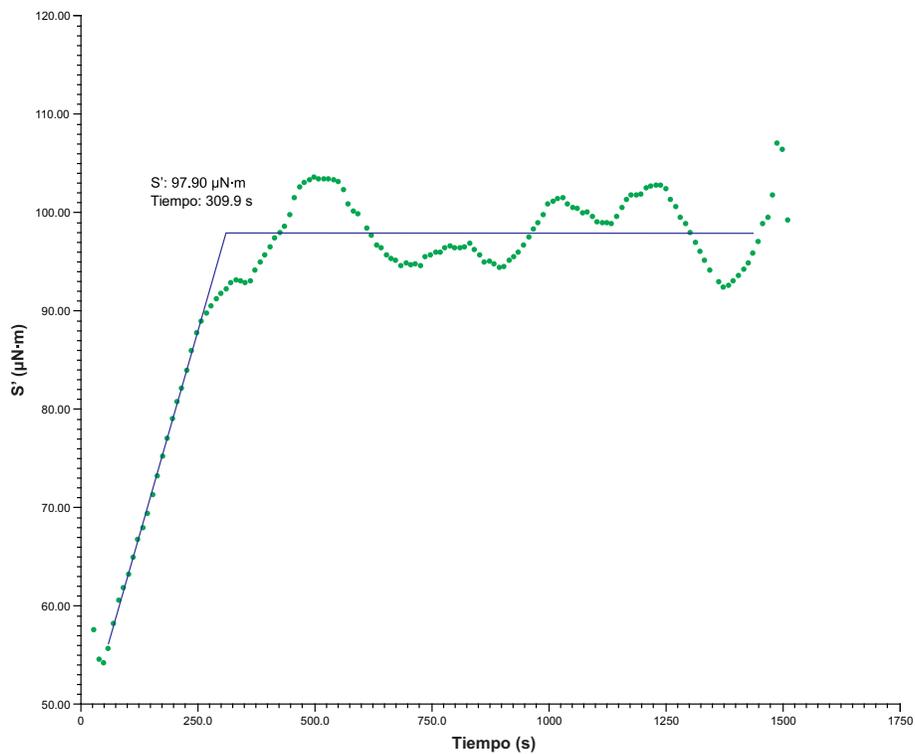
**Anexo C.5.21.** Termograma por análisis termogravimétrico de la muestra NC<sub>DAD-5</sub>. (Peso de muestra: 10.2790 mg, atmósfera: N<sub>2</sub>)



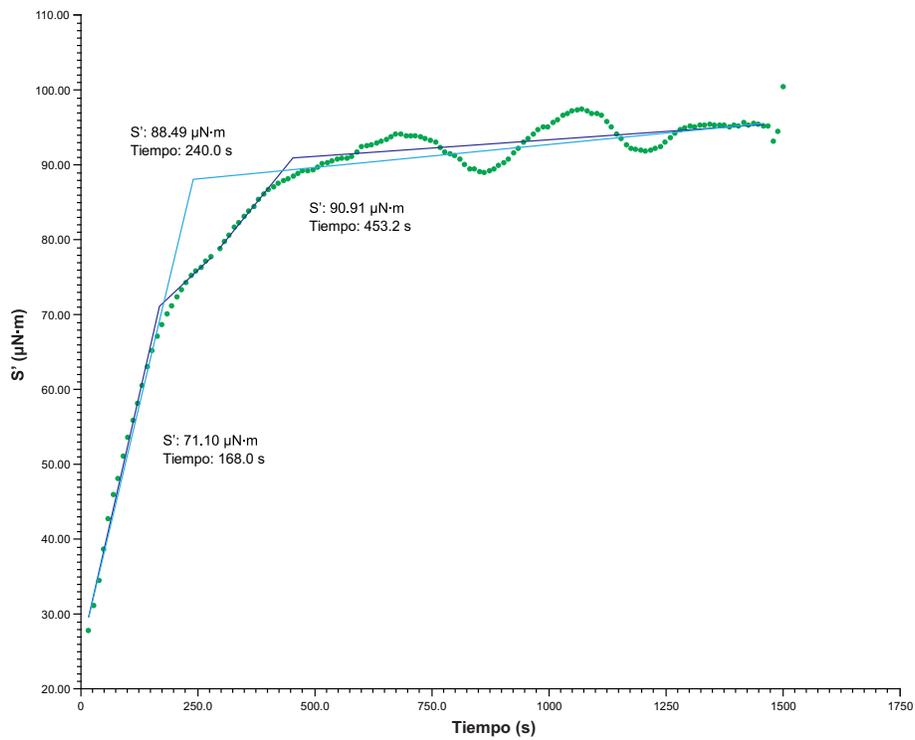
**Anexo C.5.22.** Termograma por análisis termogravimétrico de la muestra NC<sub>DAD-7</sub>. (Peso de muestra: 6.5860 mg, atmósfera: N<sub>2</sub>)



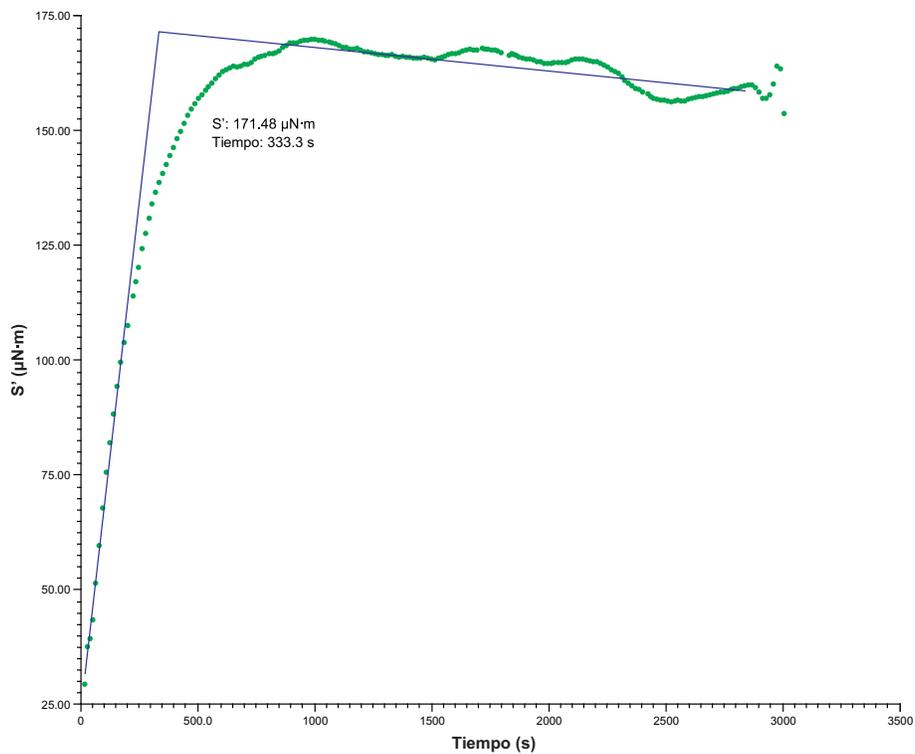
**Anexo D.1.1.** Curva reológica del momento de un par de fuerzas ( $S'$ ) contra tiempo de la muestra  $C_R$ .



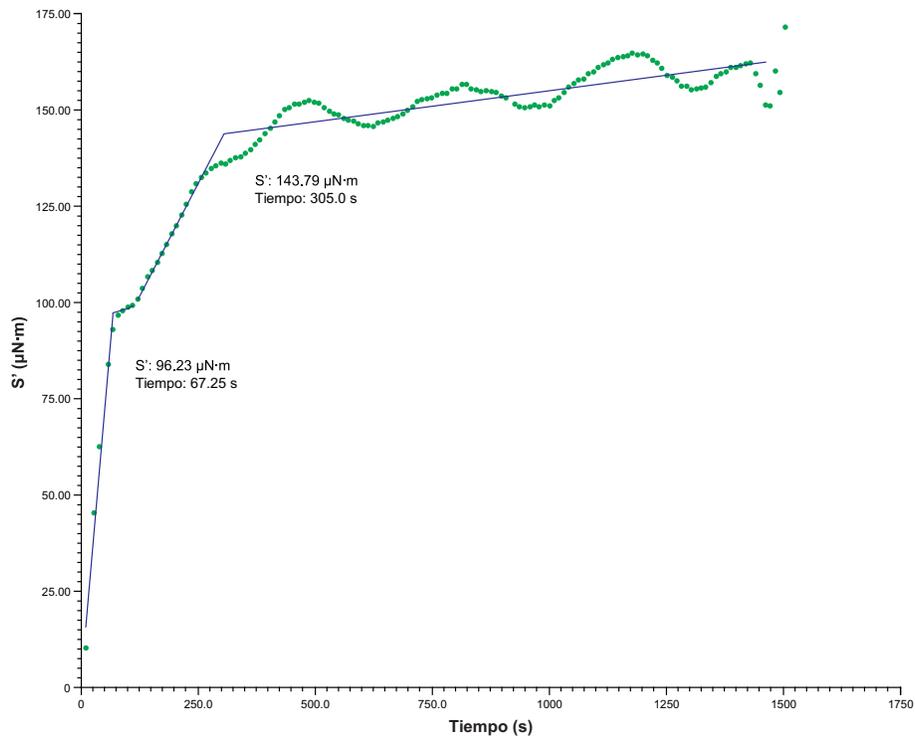
**Anexo D.1.2.** Curva reológica del momento de un par de fuerzas ( $S'$ ) contra tiempo de la muestra  $NC_{MMT-3}$ .



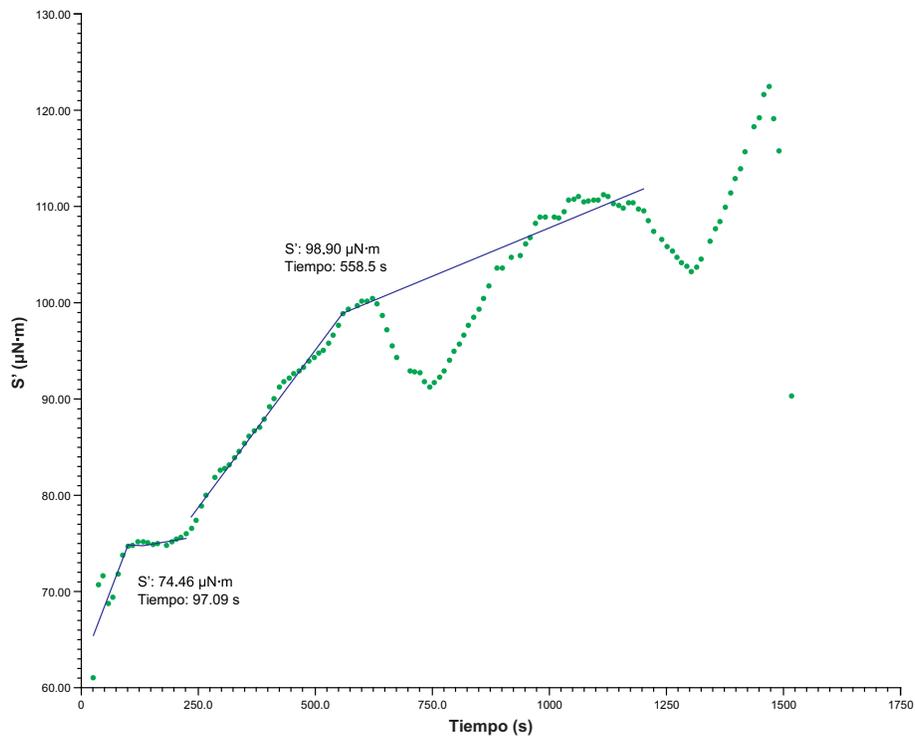
**Anexo D.1.1.** Curva reológica del momento de un par de fuerzas ( $S'$ ) contra tiempo de la muestra  $\text{NC}_{\text{MMT-5}}$



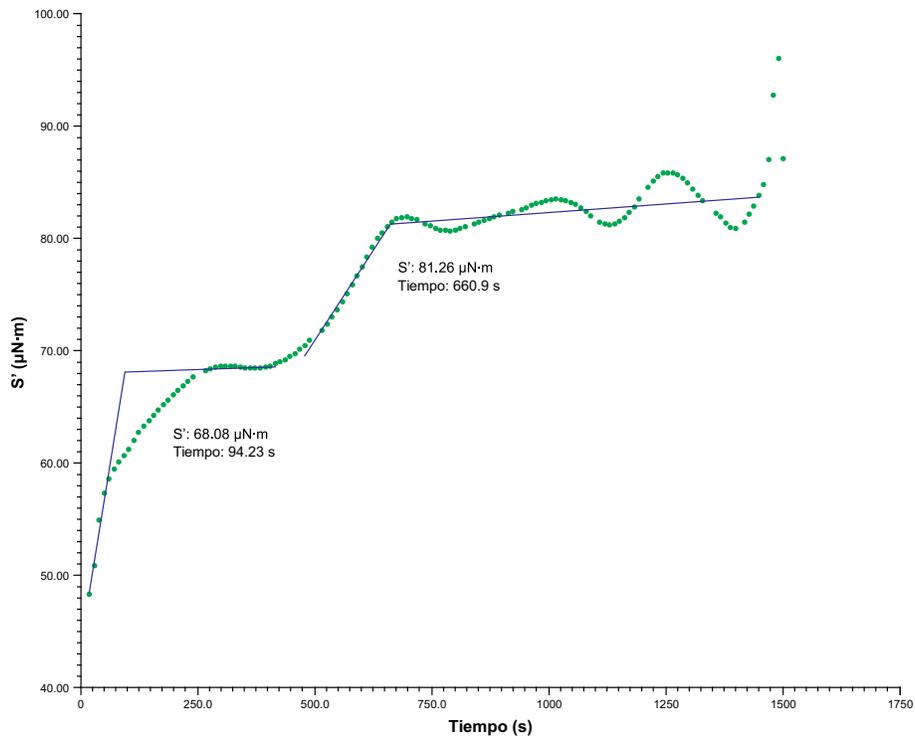
**Anexo D.1.2.** Curva reológica del momento de un par de fuerzas ( $S'$ ) contra tiempo de la muestra  $\text{NC}_{\text{MMT-7}}$



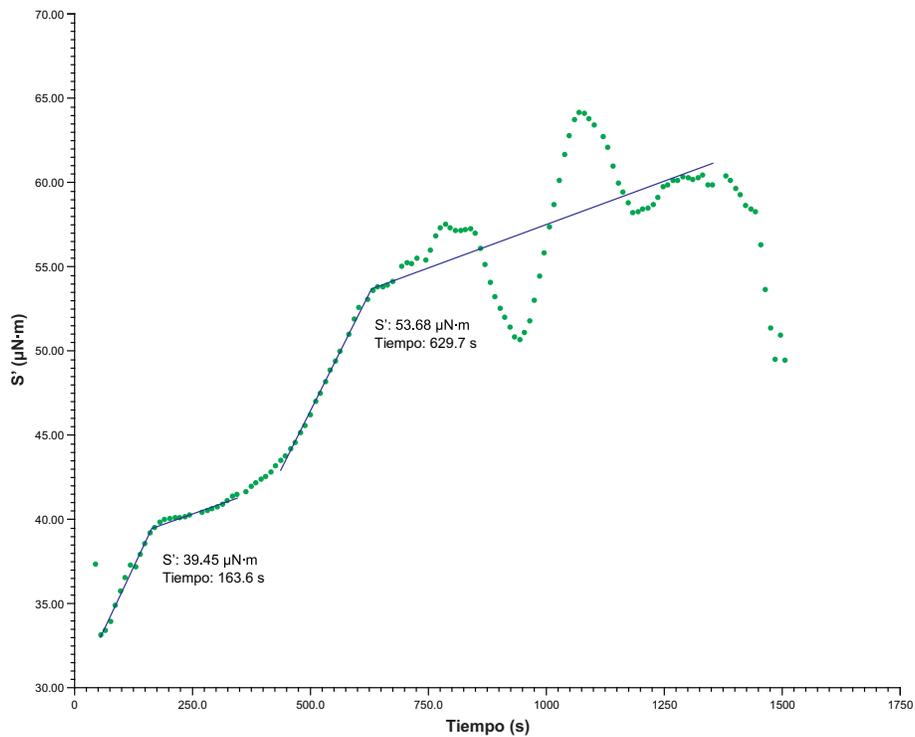
**Anexo D.1.3.** Curva reológica del momento de un par de fuerzas ( $S'$ ) contra tiempo de la muestra  $\text{NC}_{\text{UDA-3}}$



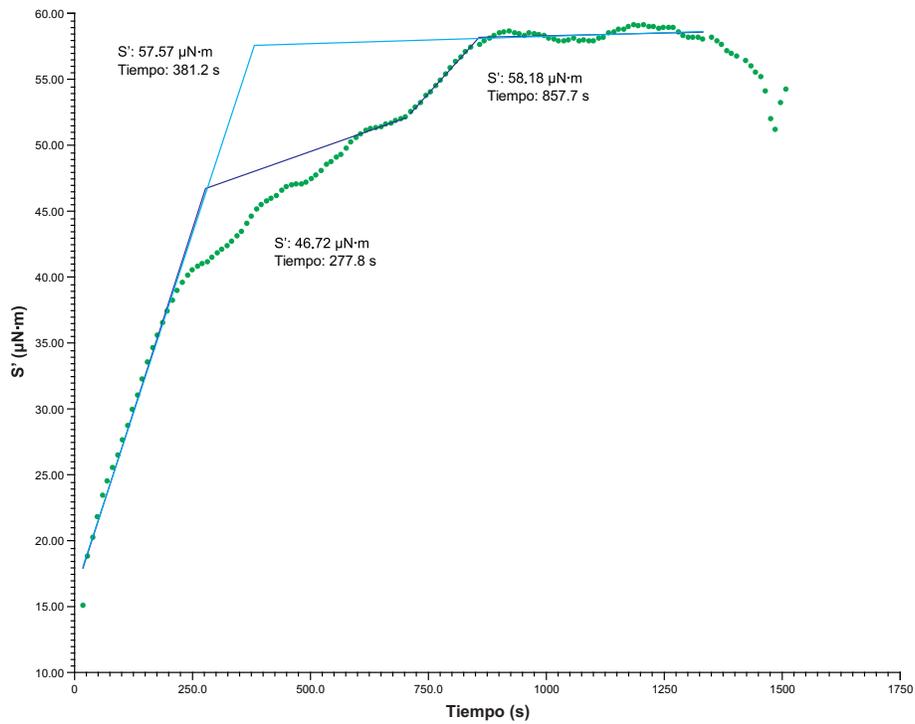
**Anexo D.1.4.** Curva reológica del momento de un par de fuerzas ( $S'$ ) contra tiempo de la muestra  $\text{NC}_{\text{UDA-5}}$



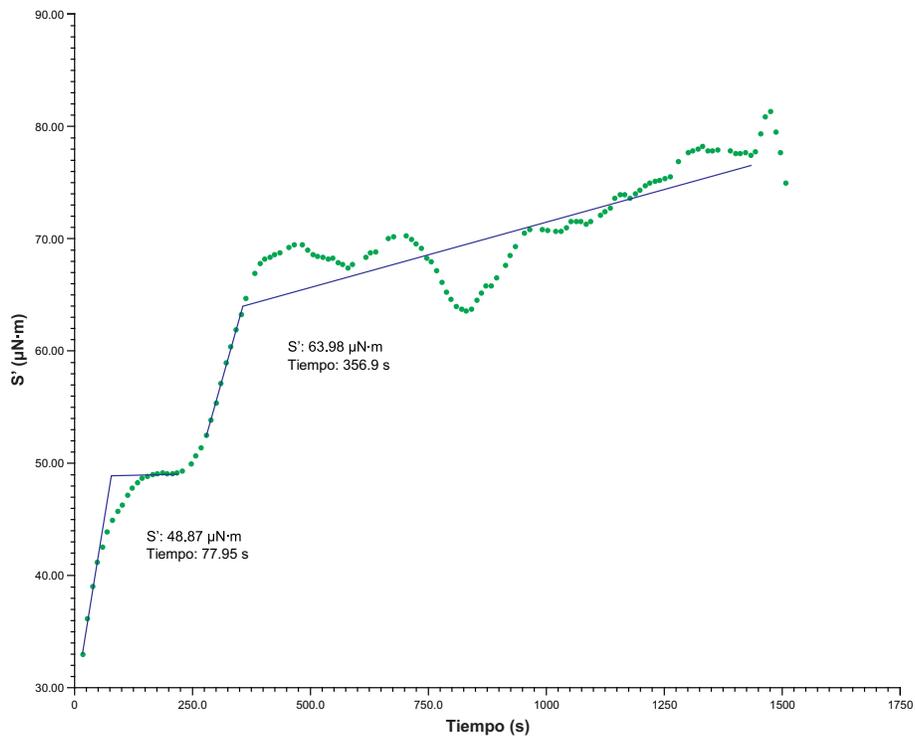
**Anexo D.1.5.** Curva reológica del momento de un par de fuerzas ( $S'$ ) contra tiempo de la muestra  $\text{NC}_{\text{UDA-7}}$



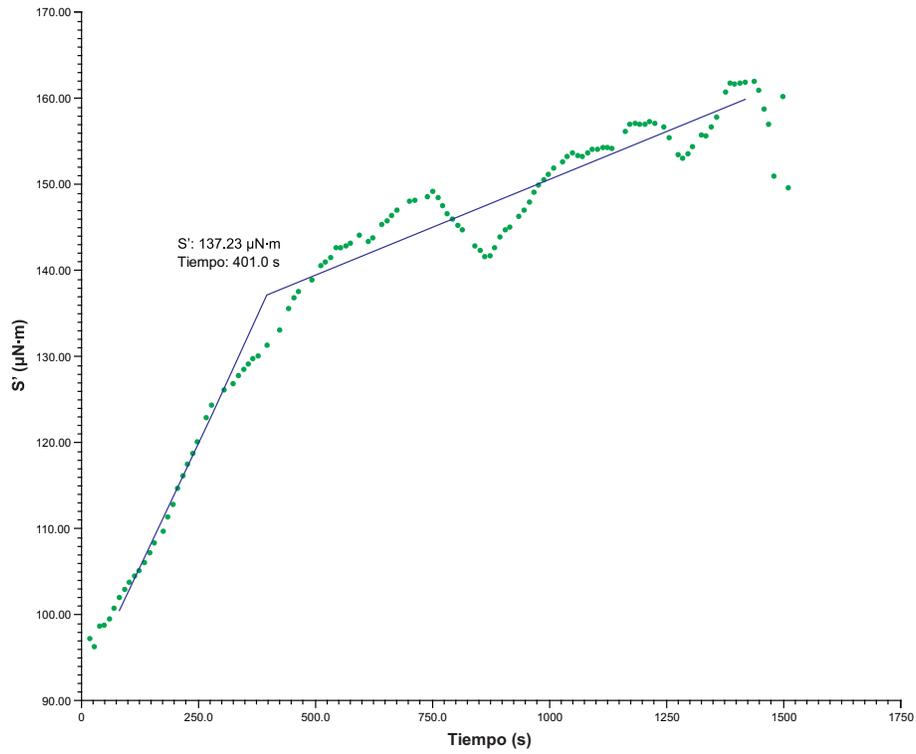
**Anexo D.1.6.** Curva reológica del momento de un par de fuerzas ( $S'$ ) contra tiempo de la muestra  $\text{NC}_{\text{DDA-3}}$



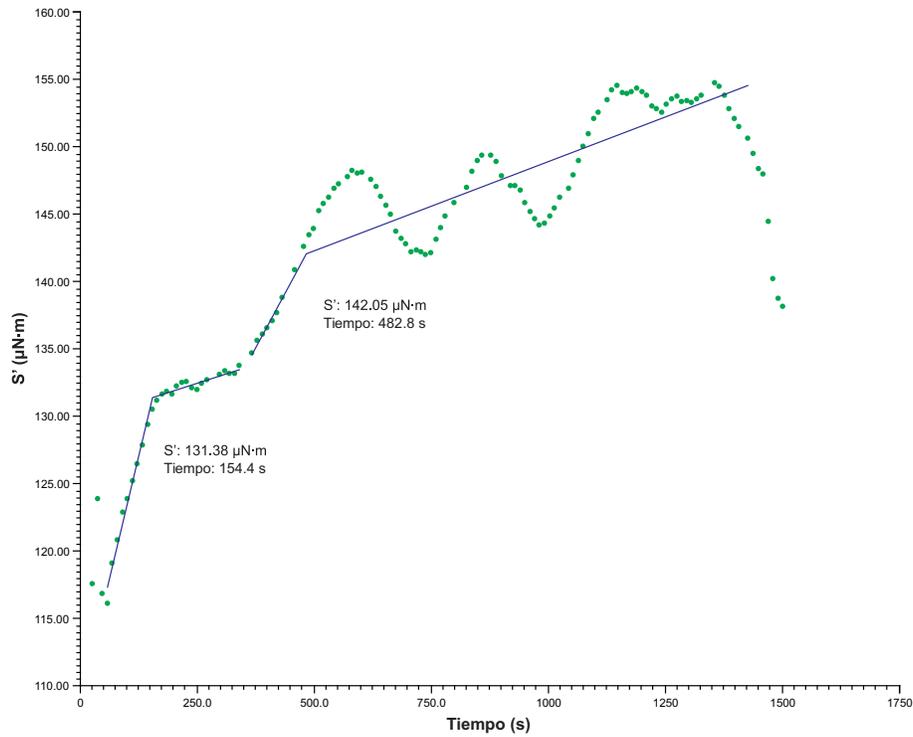
**Anexo D.1.7.** Curva reológica del momento de un par de fuerzas ( $S'$ ) contra tiempo de la muestra  $\text{NC}_{\text{DDA-5}}$



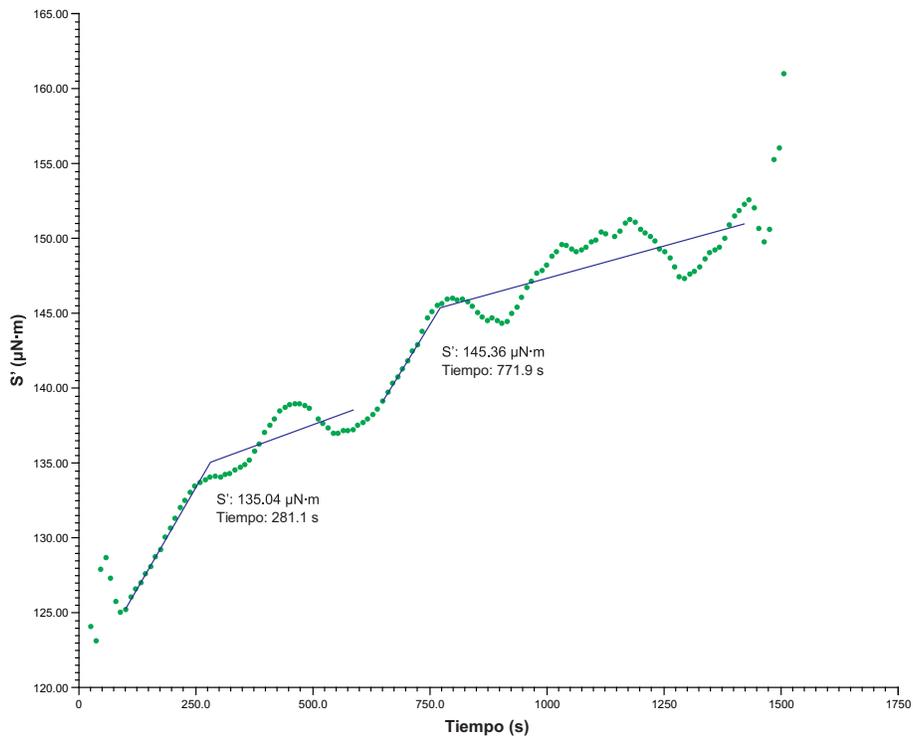
**Anexo D.1.8.** Curva reológica del momento de un par de fuerzas ( $S'$ ) contra tiempo de la muestra  $\text{NC}_{\text{DDA-7}}$



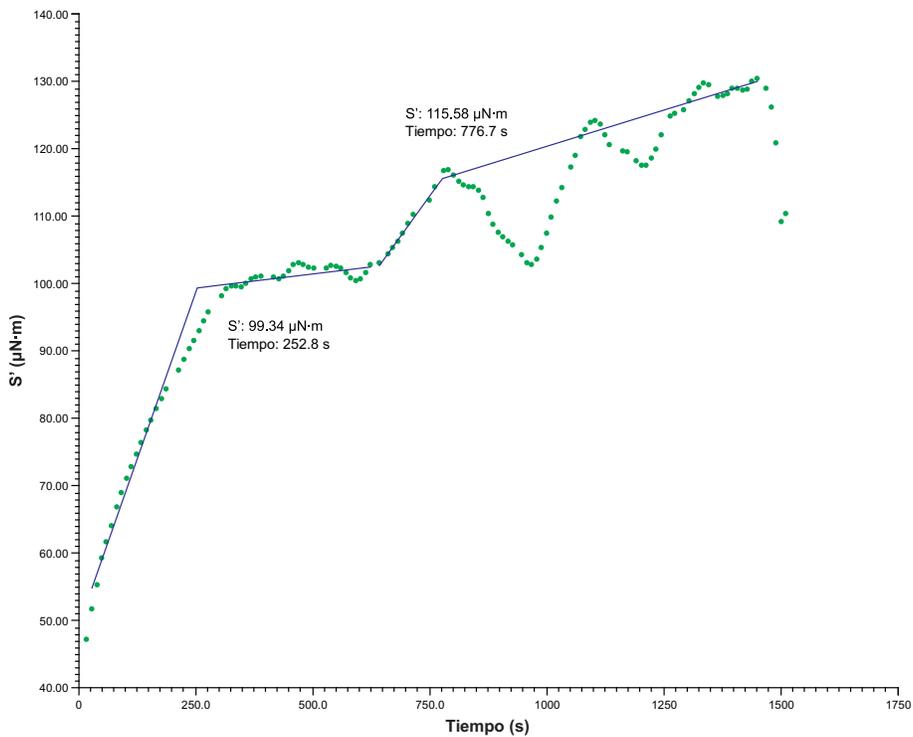
**Anexo D.1.9.** Curva reológica del momento de un par de fuerzas ( $S'$ ) contra tiempo de la muestra  $\text{NC}_{\text{TDA-3}}$ .



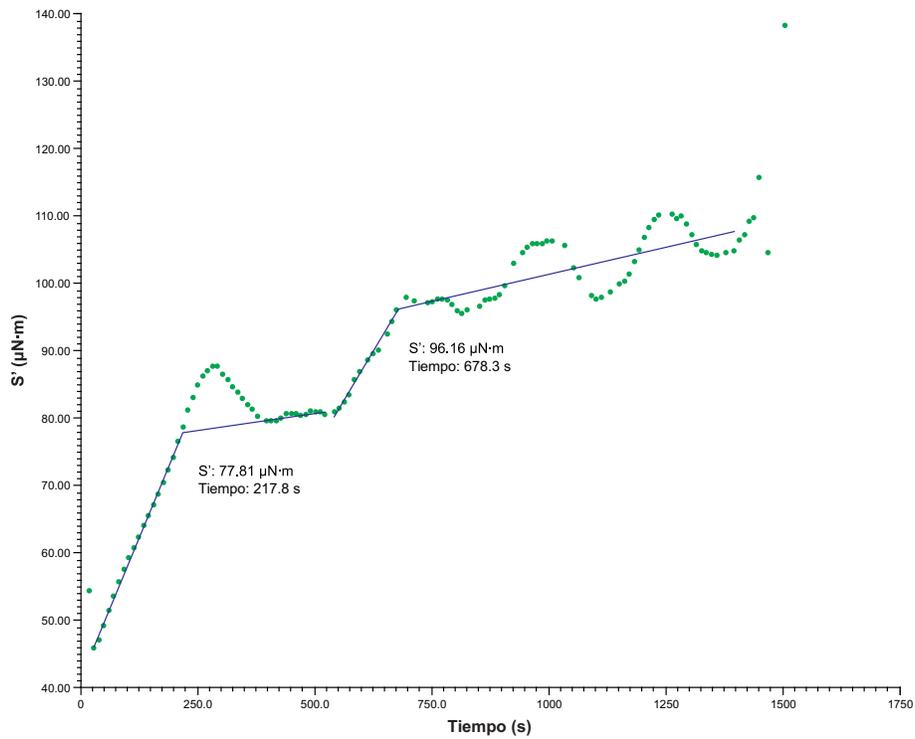
**Anexo D.1.10.** Curva reológica del momento de un par de fuerzas ( $S'$ ) contra tiempo de la muestra  $\text{NC}_{\text{TDA-5}}$ .



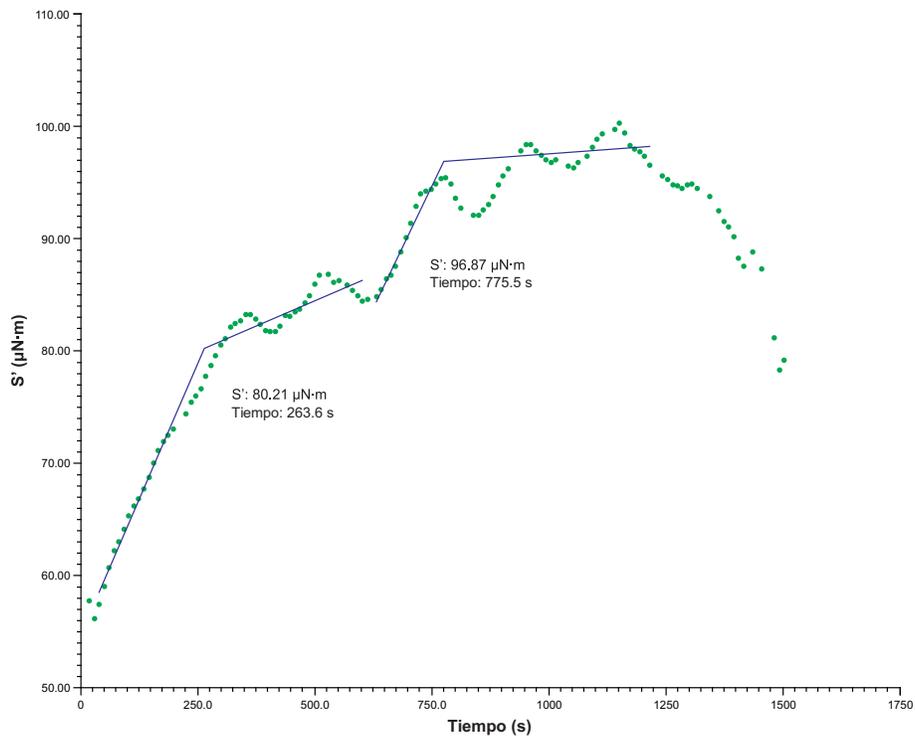
**Anexo D.1.11.** Curva reológica del momento de un par de fuerzas ( $S'$ ) contra tiempo de la muestra  $NC_{TDA-7}$ .



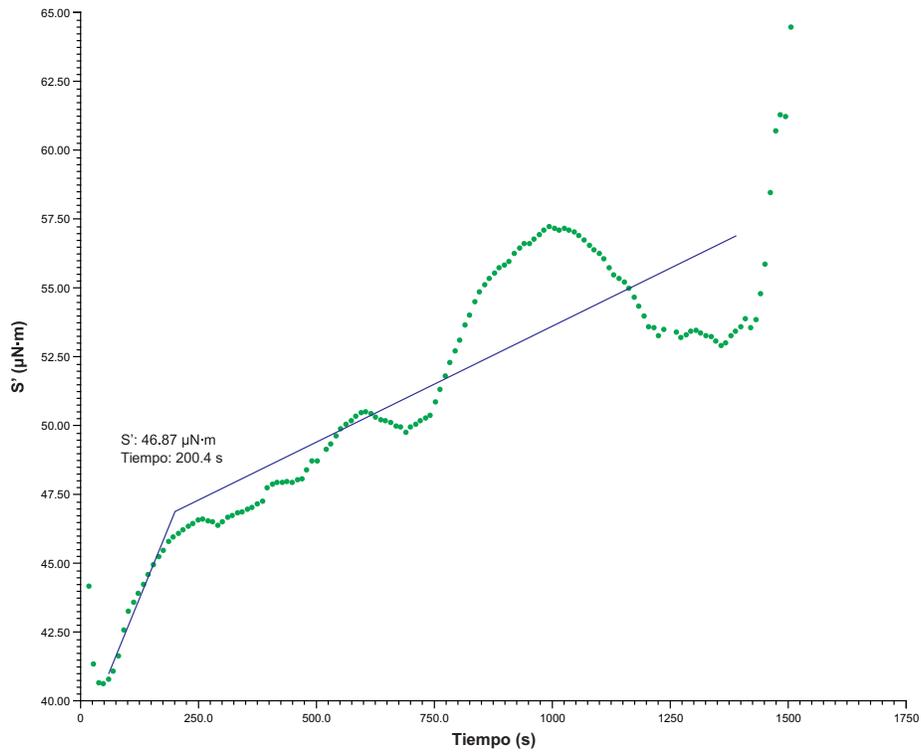
**Anexo D.1.12.** Curva reológica del momento de un par de fuerzas ( $S'$ ) contra tiempo de la muestra  $NC_{ODA-3}$ .



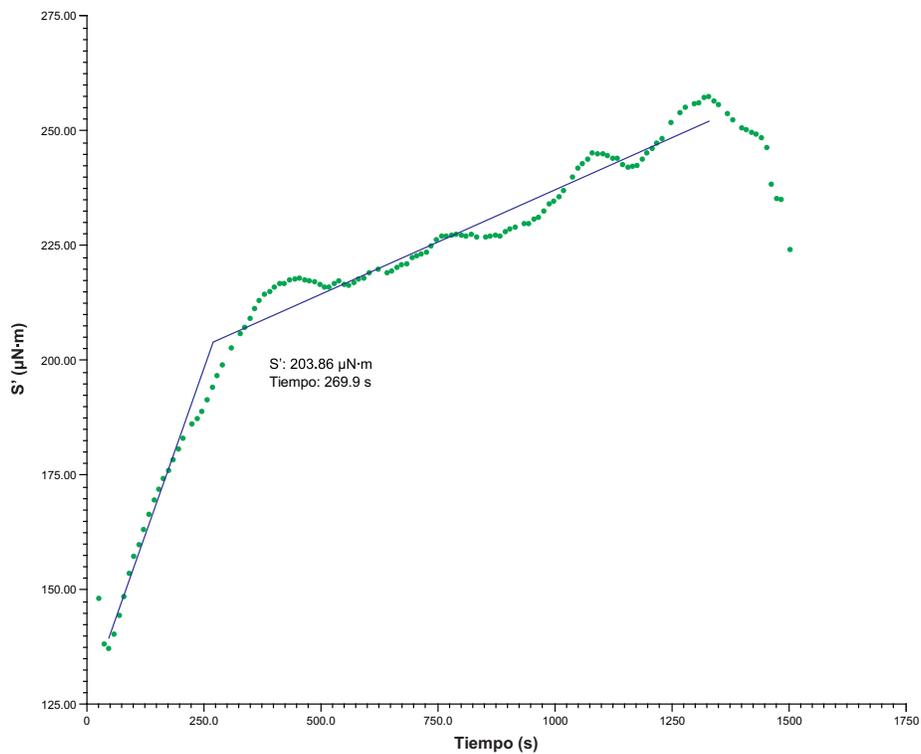
**Anexo D.1.13.** Curva reológica del momento de un par de fuerzas ( $S'$ ) contra tiempo de la muestra  $\text{NC}_{\text{ODA-5}}$



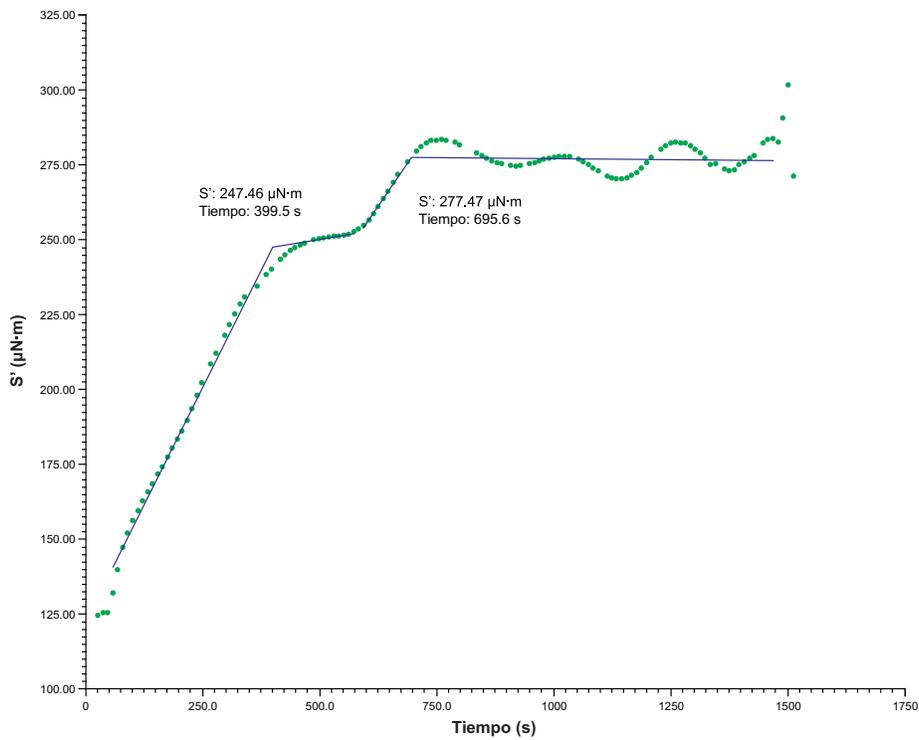
**Anexo D.1.14.** Curva reológica del momento de un par de fuerzas ( $S'$ ) contra tiempo de la muestra  $\text{NC}_{\text{ODA-7}}$



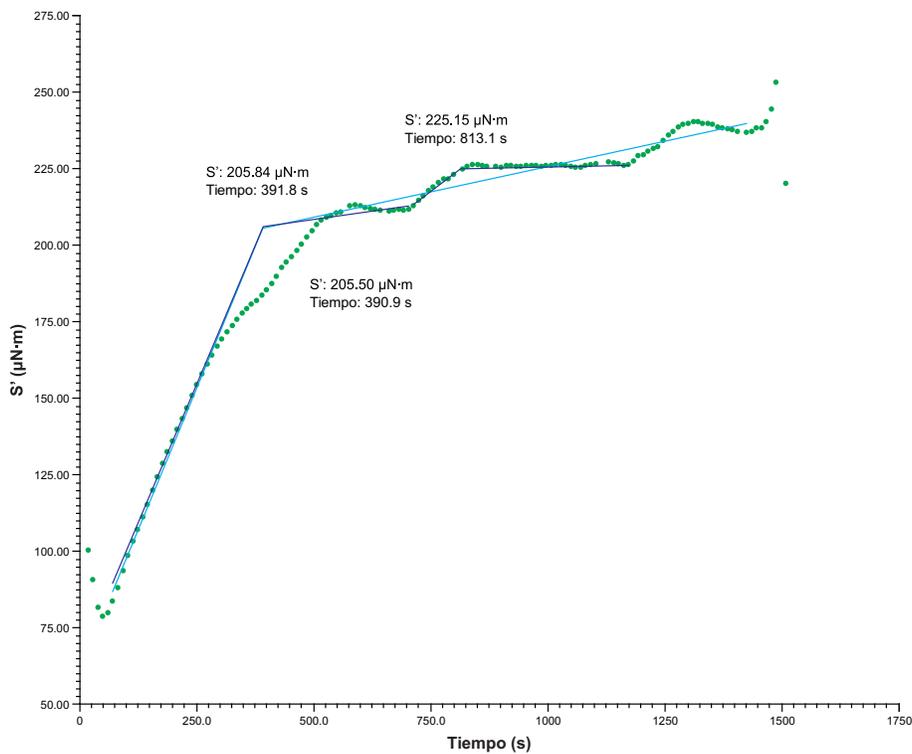
**Anexo D.1.15.** Curva reológica del momento de un par de fuerzas ( $S'$ ) contra tiempo de la muestra  $NC_{AHS-3}$ .



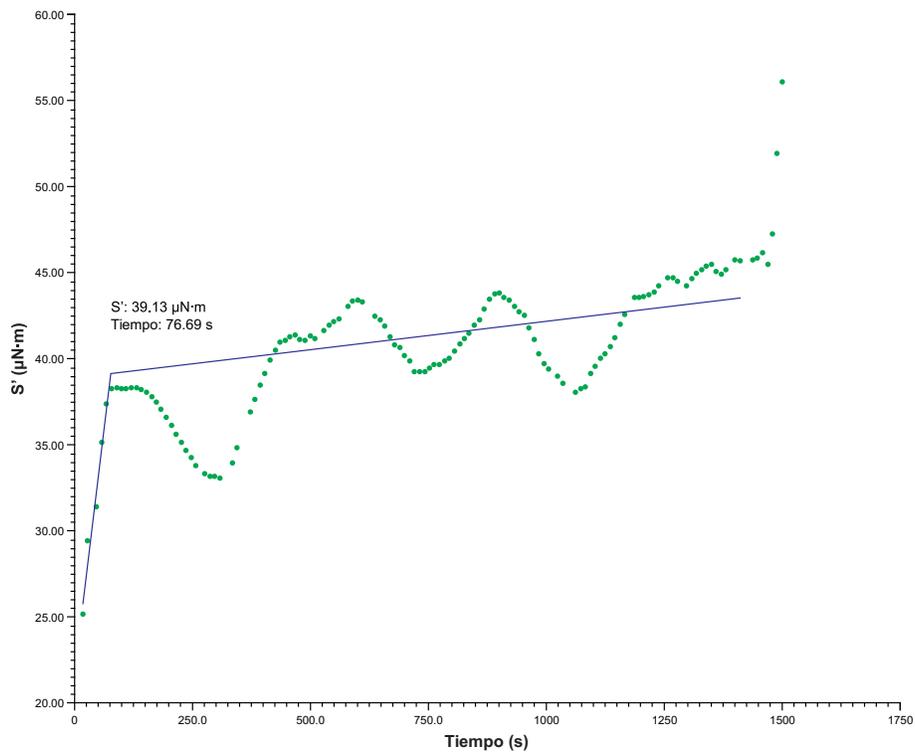
**Anexo D.1.16.** Curva reológica del momento de un par de fuerzas ( $S'$ ) contra tiempo de la muestra  $NC_{AHS-5}$ .



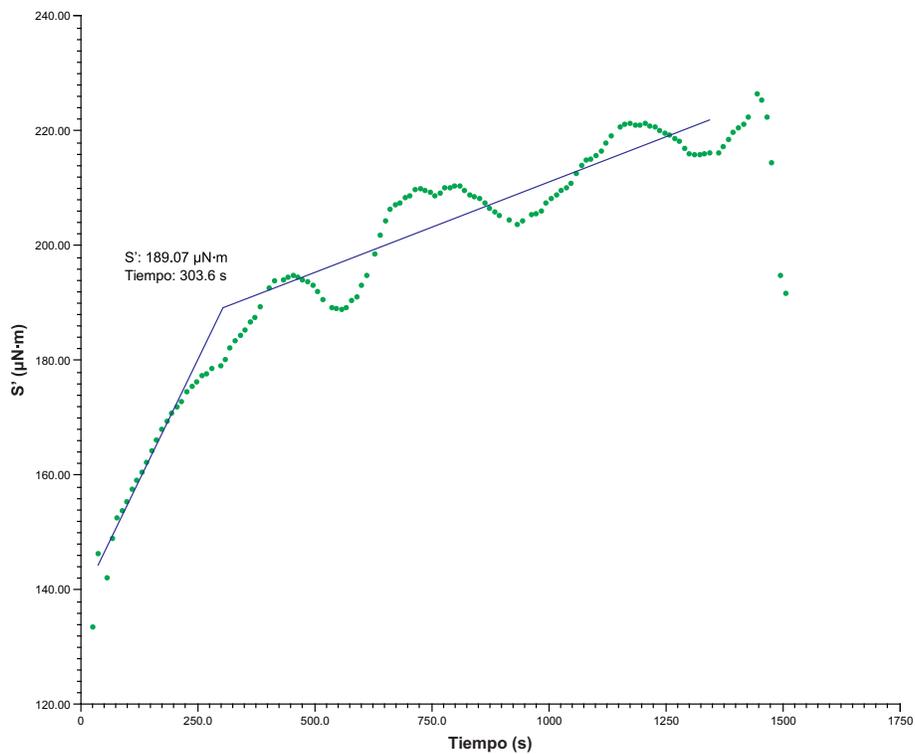
**Anexo D.1.17.** Curva reológica del momento de un par de fuerzas ( $S'$ ) contra tiempo de la muestra  $\text{NC}_{\text{AHS-7}}$



**Anexo D.1.18.** Curva reológica del momento de un par de fuerzas ( $S'$ ) contra tiempo de la muestra  $\text{NC}_{\text{DAD-3}}$

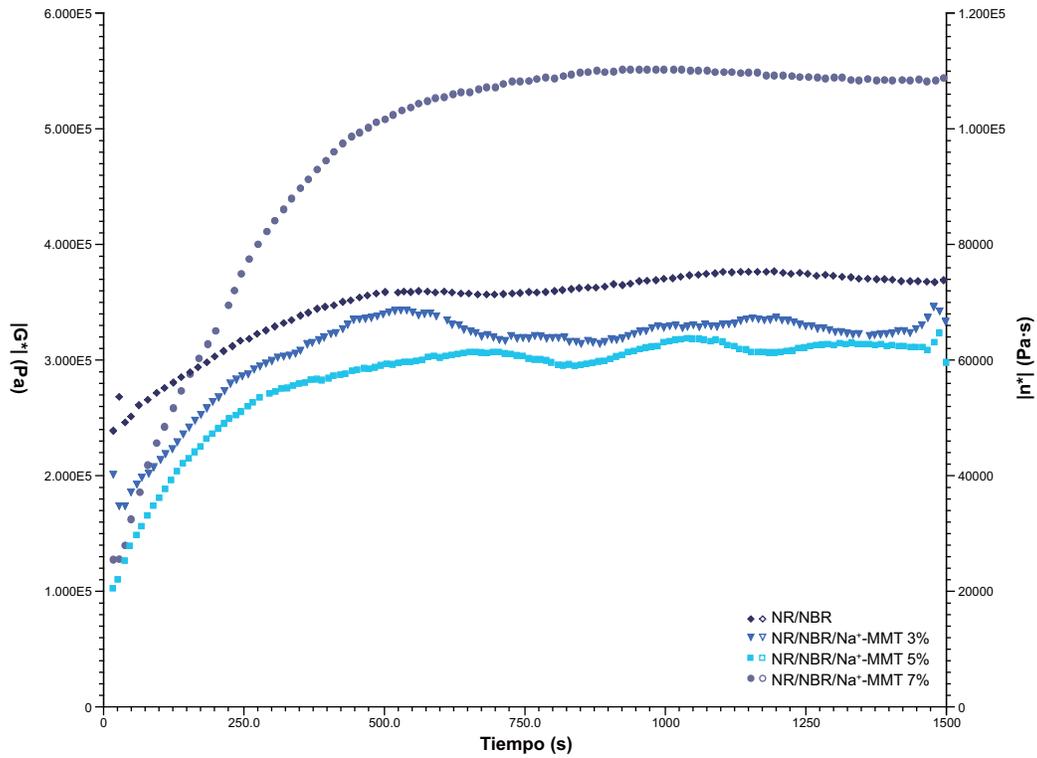


**Anexo D.1.19.** Curva reológica del momento de un par de fuerzas ( $S'$ ) contra tiempo de la muestra  $\text{NC}_{\text{DAD-5}}$ .

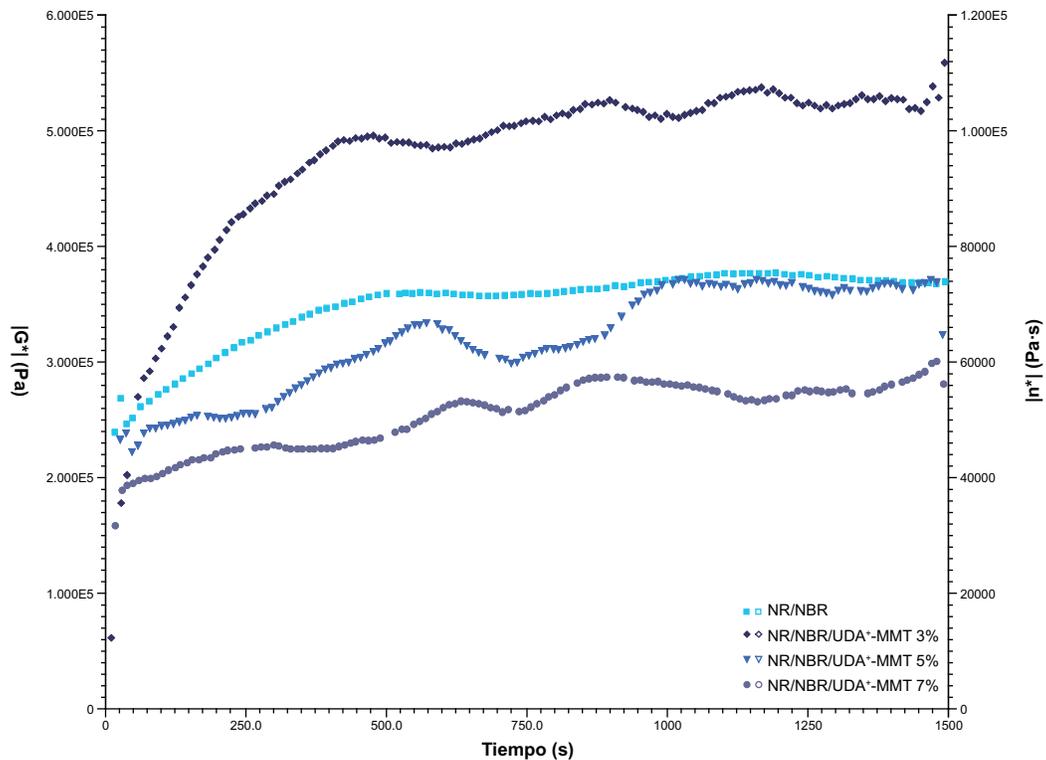


**Anexo D.1.20.** Curva reológica del momento de un par de fuerzas ( $S'$ ) contra tiempo de la muestra  $\text{NC}_{\text{DAD-7}}$ .

## Anexo D

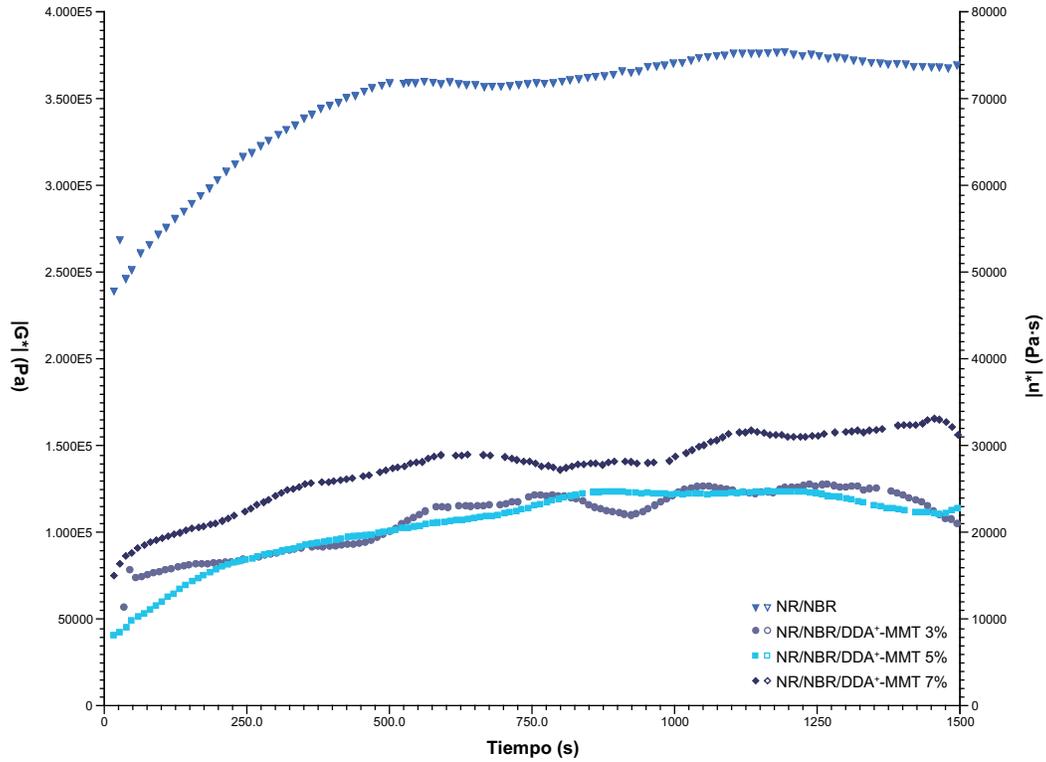


**Anexo D.2.1.** Curvas reológicas del módulo complejo de cizalladura ( $G^*$ ) y de la viscosidad compleja ( $\eta^*$ ) contra tiempo de las muestras NC<sub>MMT</sub>

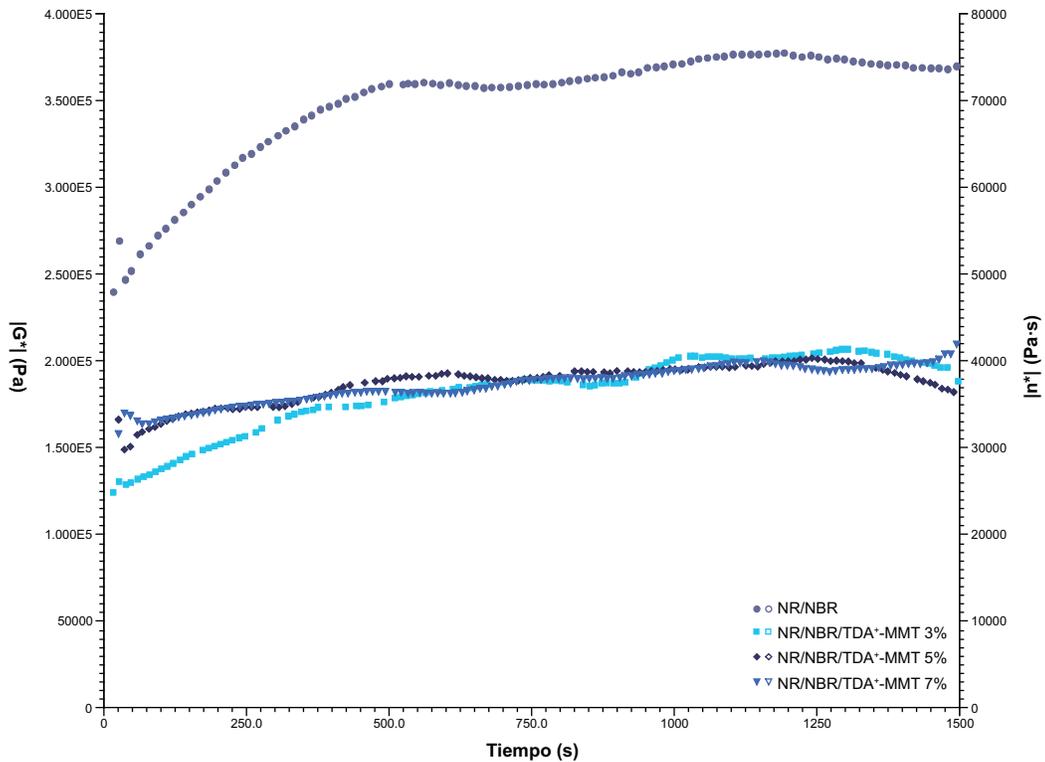


**Anexo D.2.2.** Curvas reológicas del módulo complejo de cizalladura ( $G^*$ ) y de la viscosidad compleja ( $\eta^*$ ) contra tiempo de las muestras NC<sub>UDA</sub>

## Anexo D

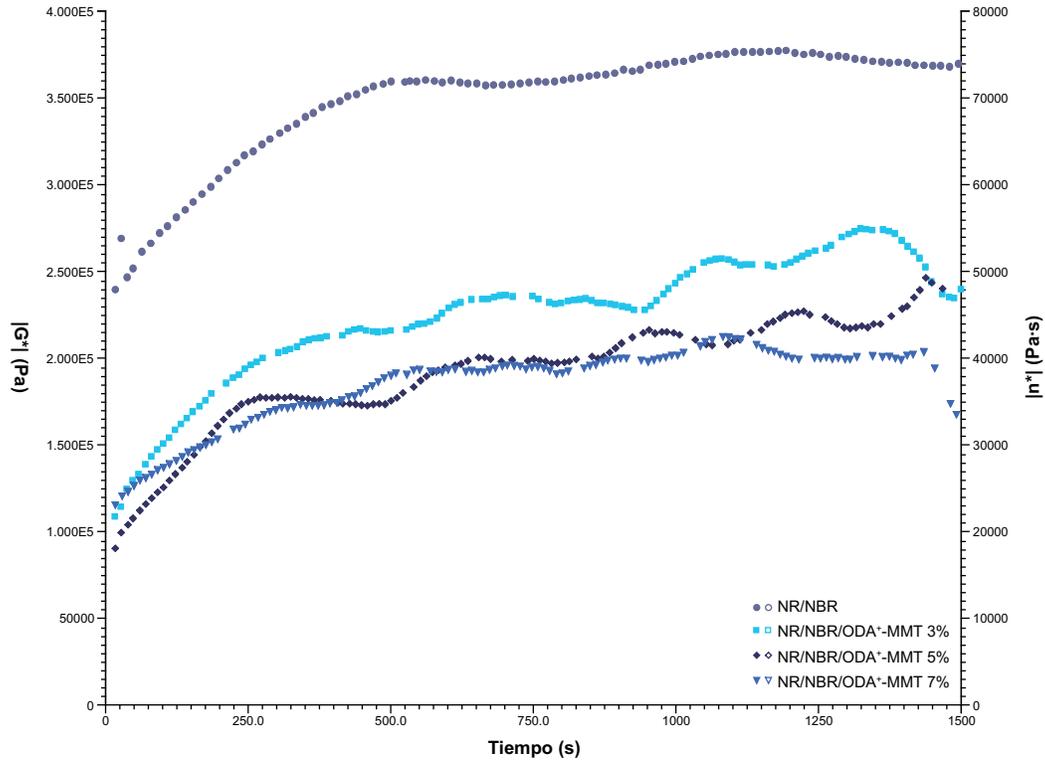


**Anexo D.2.3.** Curvas reológicas del módulo complejo de cizalladura ( $G^*$ ) y de la viscosidad compleja ( $\eta^*$ ) contra tiempo de las muestras  $NC_{DDA}$ .

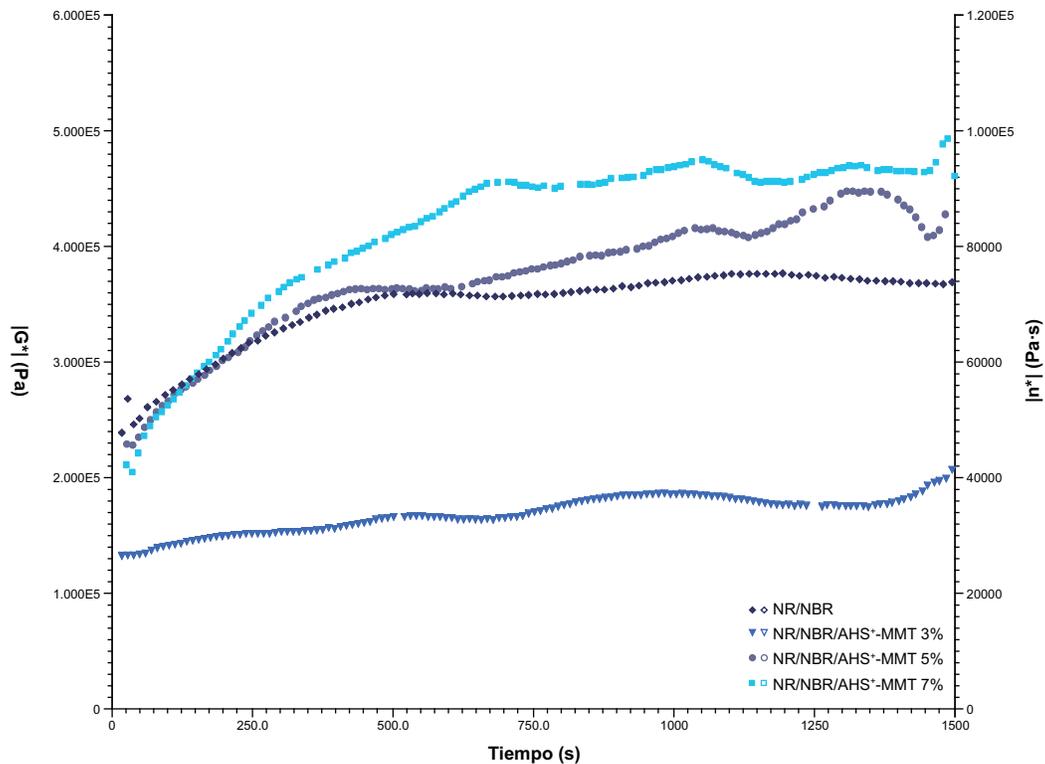


**Anexo D.2.4.** Curvas reológicas del módulo complejo de cizalladura ( $G^*$ ) y de la viscosidad compleja ( $\eta^*$ ) contra tiempo de las muestras  $NC_{TDA}$ .

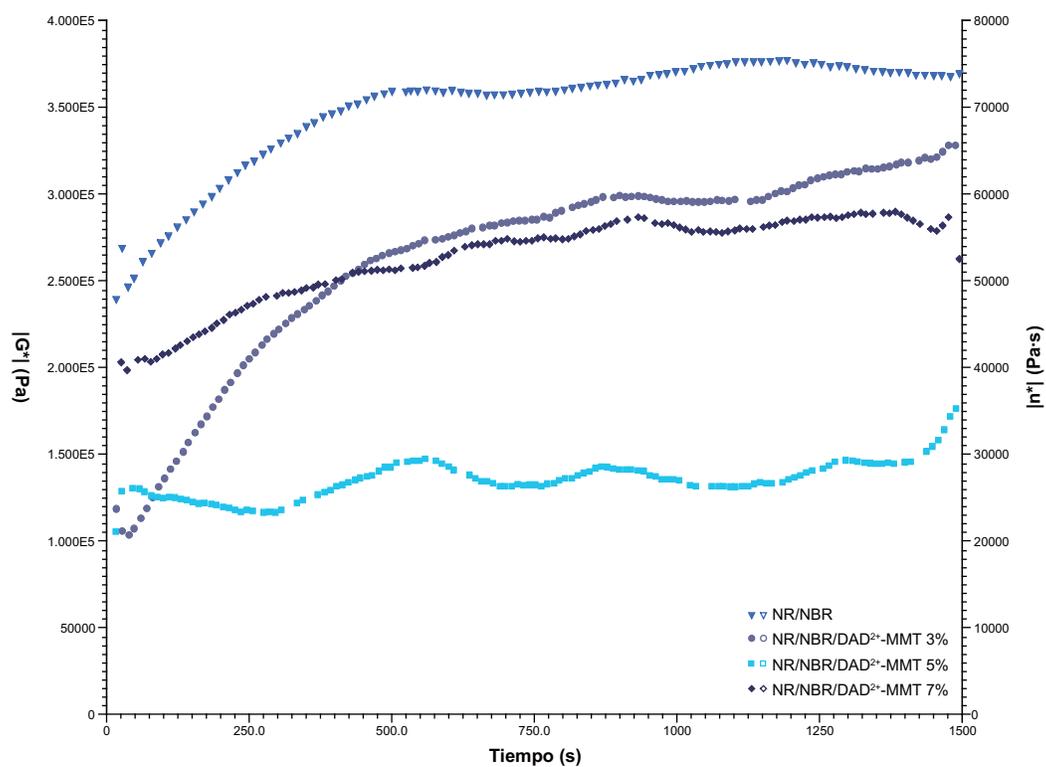
## Anexo D



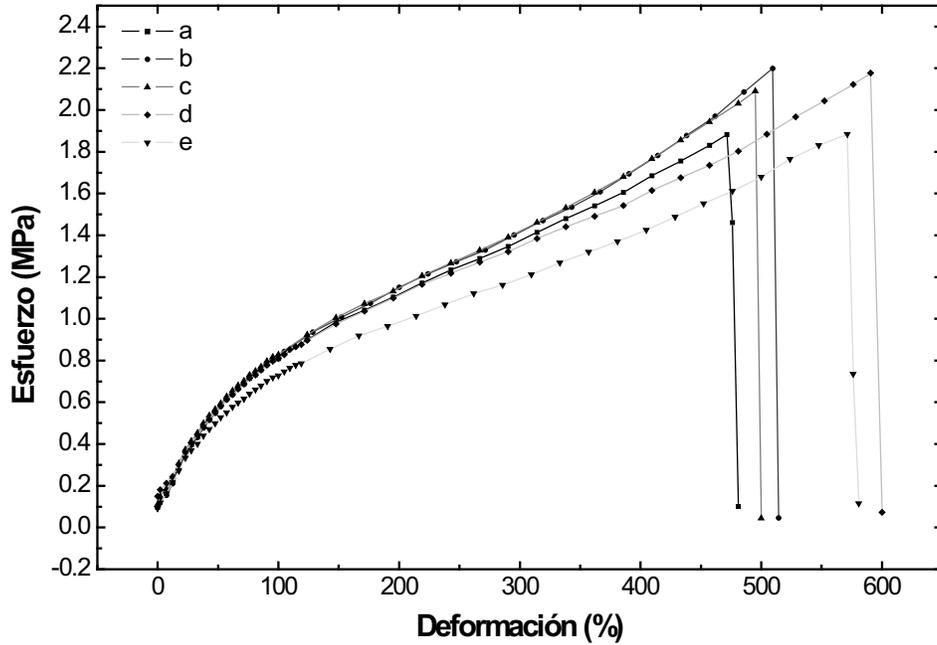
**Anexo D.2.5.** Curvas reológicas del módulo complejo de cizalladura ( $G^*$ ) y de la viscosidad compleja ( $\eta^*$ ) contra tiempo de las muestras NC<sub>ODA</sub>.



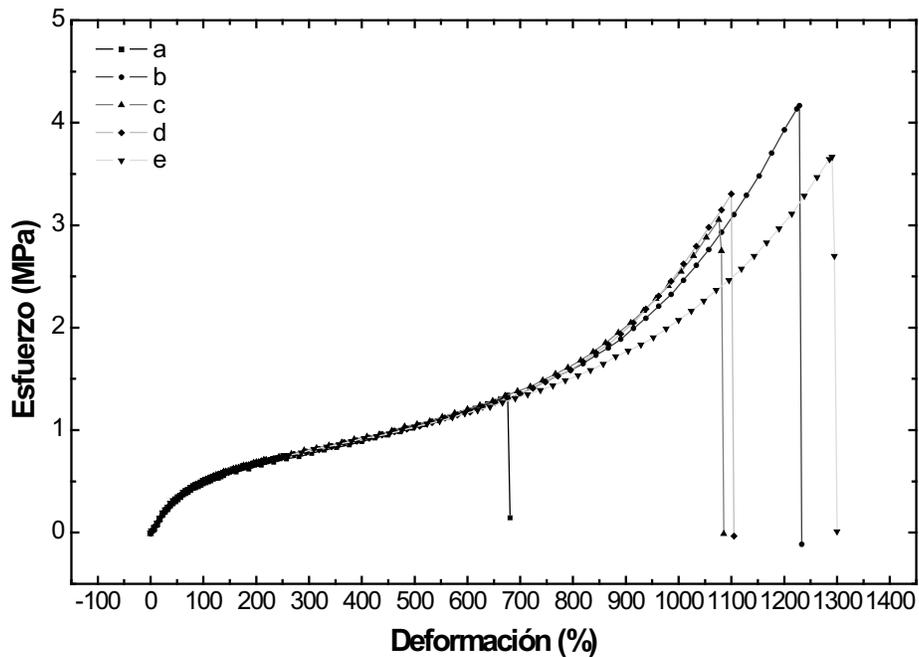
**Anexo D.2.6.** Curvas reológicas del módulo complejo de cizalladura ( $G^*$ ) y de la viscosidad compleja ( $\eta^*$ ) contra tiempo de las muestras NC<sub>AHS</sub>.



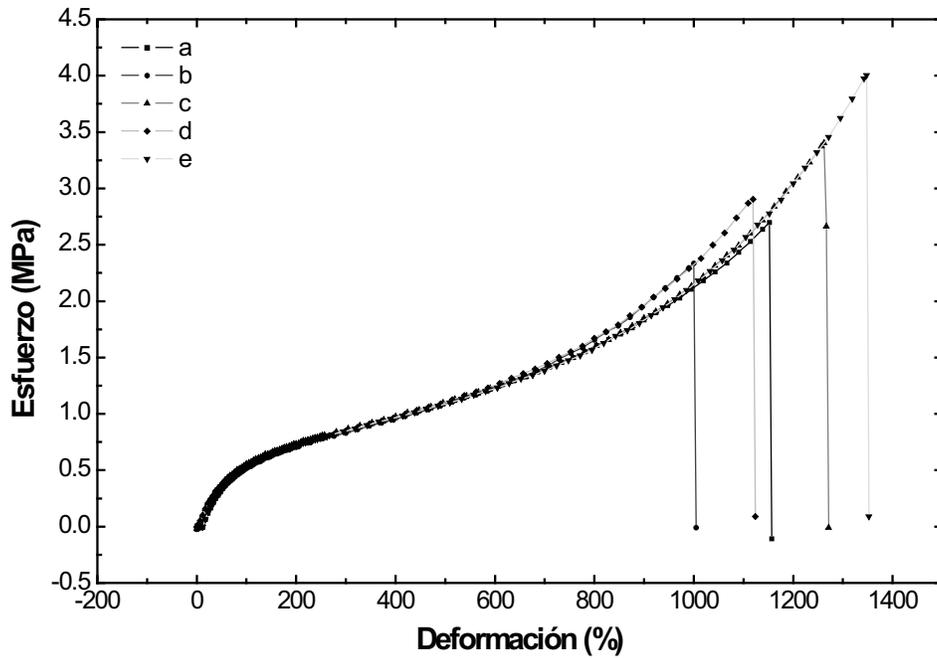
**Anexo D.2.7.** Curvas reológicas del módulo complejo de cizalladura ( $G^*$ ) y de la viscosidad compleja ( $\eta^*$ ) contra tiempo de las muestras  $NC_{DAD}$ .



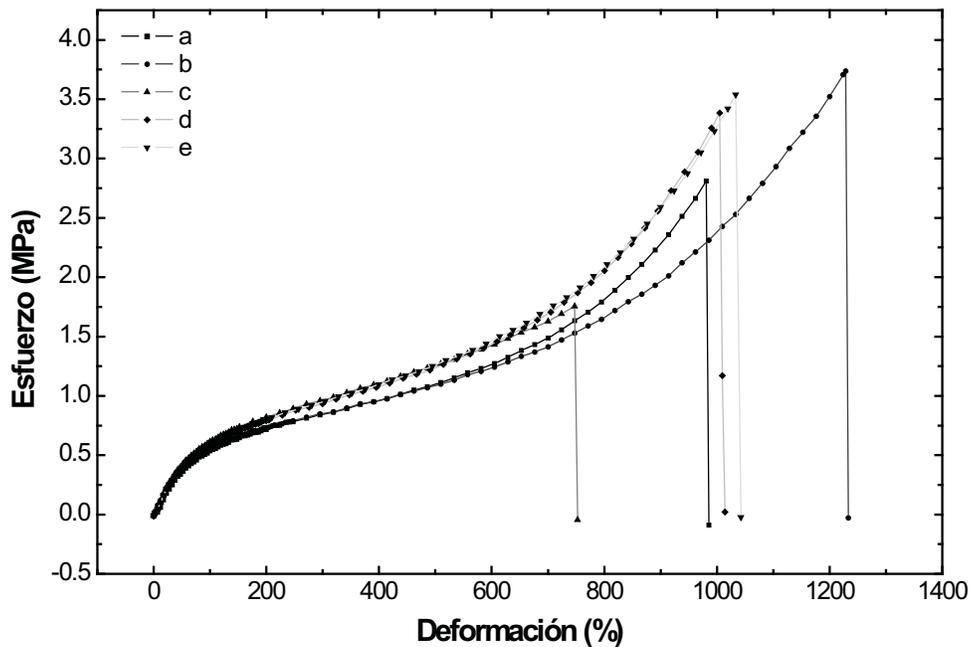
**Anexo E.1.** Curvas esfuerzo-deformación obtenidas del ensayo de tracción de las muestras  $C_R$ . Los valores del área transversal ( $AxE$ ) de las probetas utilizadas son: (a)  $6.510 \times 0.396$  mm, (b)  $7.110 \times 0.384$  mm, (c)  $6.010 \times 0.392$  mm, (d)  $7.580 \times 0.399$  mm, y (e)  $6.850 \times 0.417$  mm.



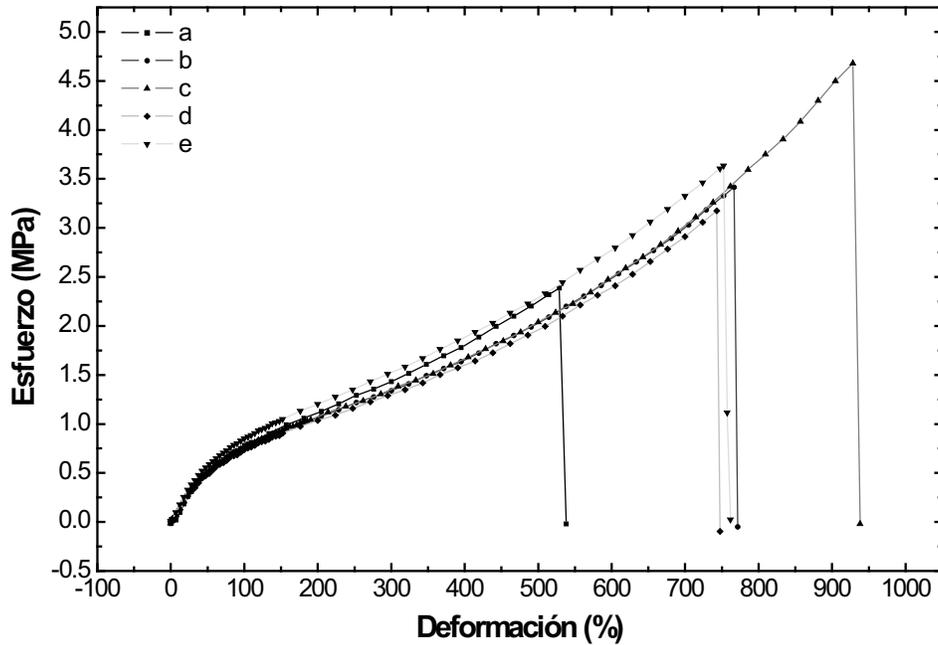
**Anexo E.2.** Curvas esfuerzo-deformación obtenidas del ensayo de tracción de las muestras  $NC_{MMT-3}$ . Los valores del área transversal ( $AxE$ ) de las probetas utilizadas son: (a)  $7.666 \times 0.379$  mm, (b)  $6.635 \times 0.377$  mm, (c)  $7.517 \times 0.366$  mm, (d)  $7.089 \times 0.353$  mm, y (e)  $7.702 \times 0.382$  mm.



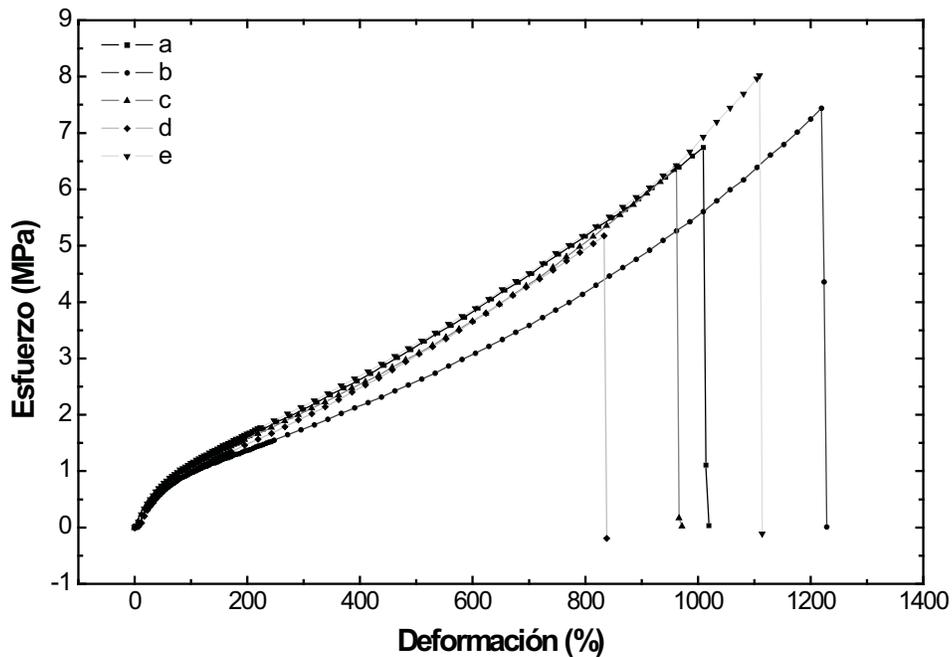
**Anexo E.3.** Curvas esfuerzo-deformación obtenidas del ensayo de tracción de las muestras NC<sub>MMT-5</sub>. Los valores del área transversal (Ax<sub>E</sub>) de las probetas utilizadas son: (a) 7.623x0.354 mm, (b) 7.040x0.336 mm, (c) 8.123x0.435 mm, (d) 6.363x0.447 mm, y (e) 7.836x0.396 mm.



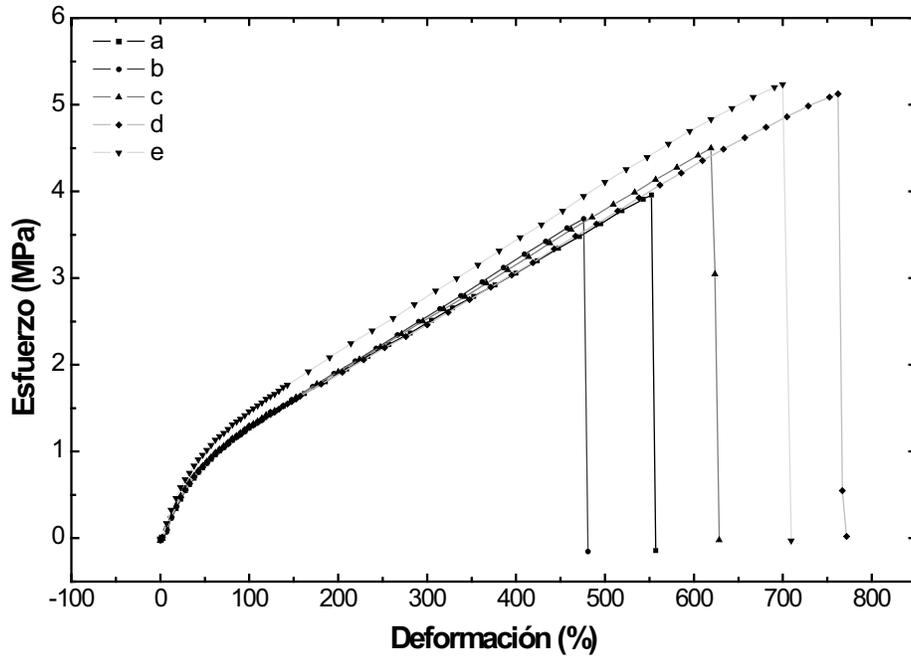
**Anexo E.4.** Curvas esfuerzo-deformación obtenidas del ensayo de tracción de las muestras NC<sub>MMT-7</sub>. Los valores del área transversal (Ax<sub>E</sub>) de las probetas utilizadas son: (a) 7.643x0.414 mm, (b) 7.010x0.409 mm, (c) 7.770x0.377 mm, (d) 6.912x0.407 mm, y (e) 7.389x0.416 mm.



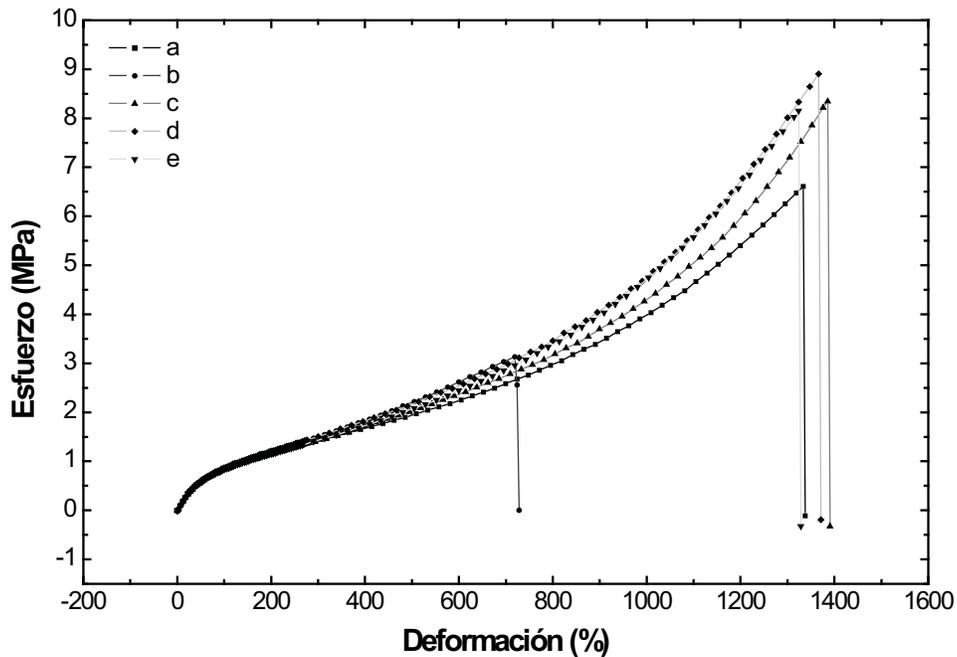
**Anexo E.5.** Curvas esfuerzo-deformación obtenidas del ensayo de tracción de las muestras  $NC_{UDA-3}$ . Los valores del área transversal ( $AxE$ ) de las probetas utilizadas son: (a)  $6.526 \times 0.373$  mm, (b)  $7.006 \times 0.355$  mm, (c)  $6.877 \times 0.338$  mm, (d)  $6.703 \times 0.349$  mm, y (e)  $7.476 \times 0.396$  mm.



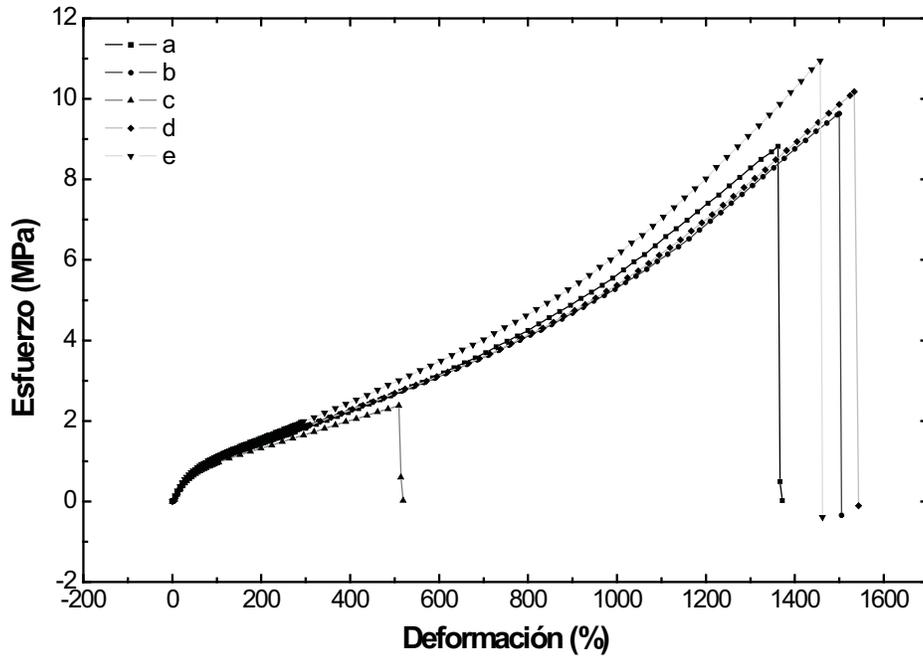
**Anexo E.6.** Curvas esfuerzo-deformación obtenidas del ensayo de tracción de las muestras  $NC_{UDA-5}$ . Los valores del área transversal ( $AxE$ ) de las probetas utilizadas son: (a)  $6.313 \times 0.413$  mm, (b)  $7.288 \times 0.452$  mm, (c)  $7.386 \times 0.443$  mm, (d)  $6.449 \times 0.450$  mm, y (e)  $6.476 \times 0.449$  mm.



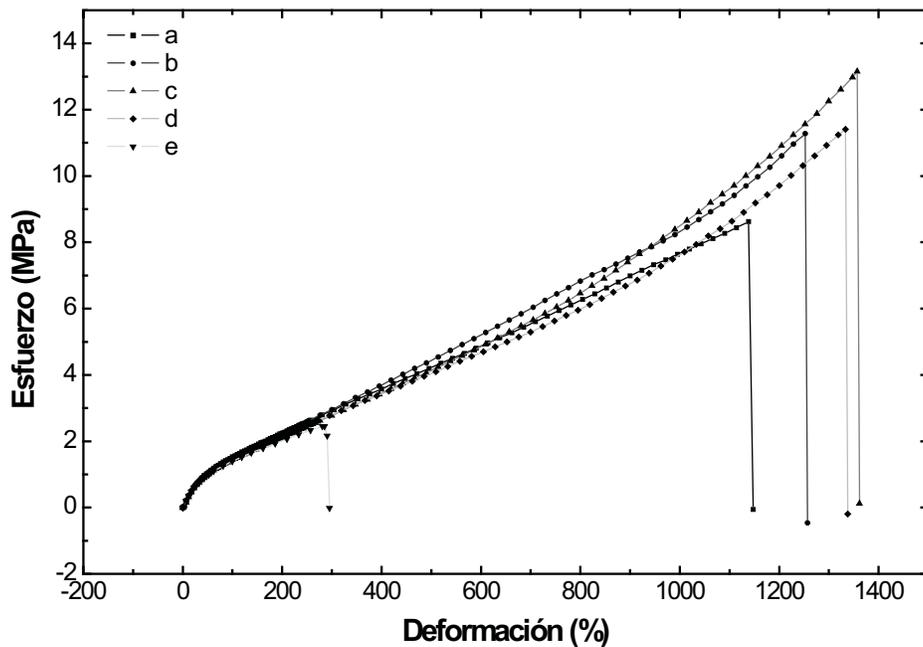
**Anexo E.7.** Curvas esfuerzo-deformación obtenidas del ensayo de tracción de las muestras NC<sub>UDA-7</sub>. Los valores del área transversal (Ax<sub>E</sub>) de las probetas utilizadas son: (a) 7.067x0.497 mm, (b) 6.452x0.494 mm, (c) 6.375x0.507 mm, (d) 6.879x0.511 mm, y (e) 6.948x0.513 mm.



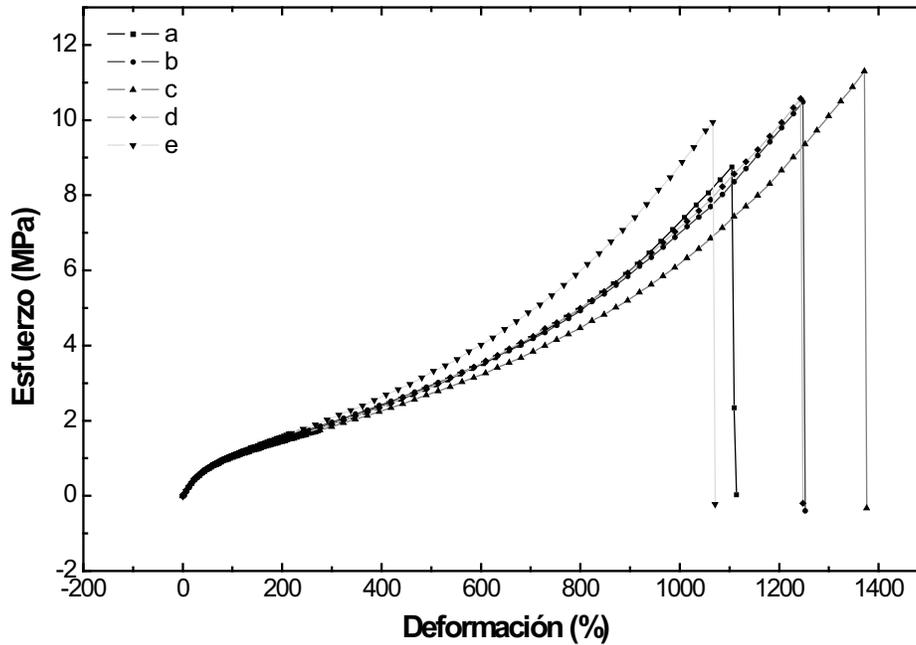
**Anexo E.8.** Curvas esfuerzo-deformación obtenidas del ensayo de tracción de las muestras NC<sub>DDA-3</sub>. Los valores del área transversal (Ax<sub>E</sub>) de las probetas utilizadas son: (a) 8.124x0.451 mm, (b) 7.038x0.448 mm, (c) 7.837x0.405 mm, (d) 7.317x0.429 mm, y (e) 8.626x0.462 mm.



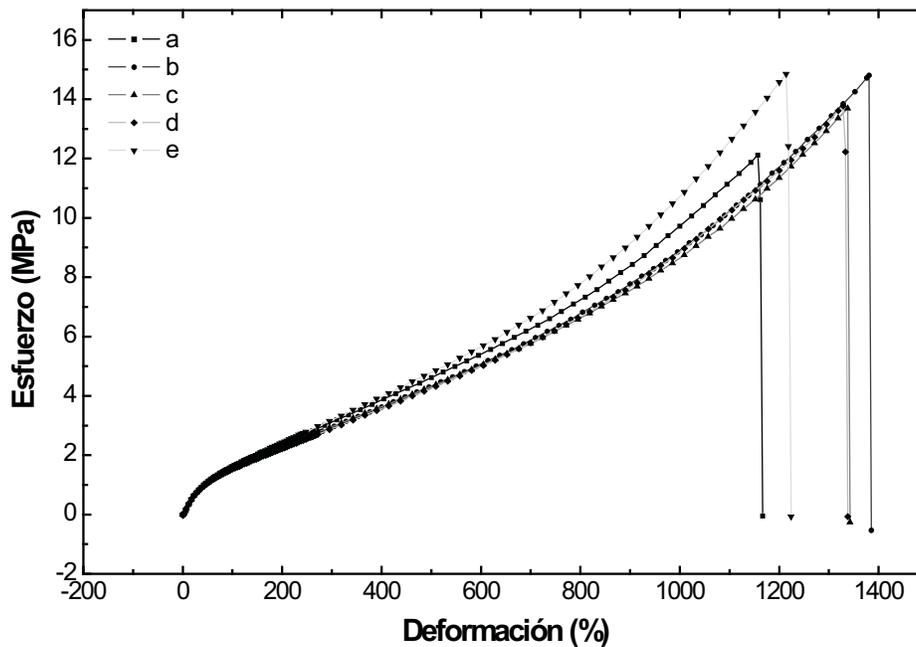
**Anexo E.9.** Curvas esfuerzo-deformación obtenidas del ensayo de tracción de las muestras  $NC_{DDA-5}$ . Los valores del área transversal ( $AxE$ ) de las probetas utilizadas son: (a)  $0.979 \times 0.409$  mm, (b)  $6.391 \times 0.404$  mm, (c)  $6.823 \times 0.396$  mm, (d)  $6.553 \times 0.397$  mm, y (e)  $6.689 \times 0.383$  mm.



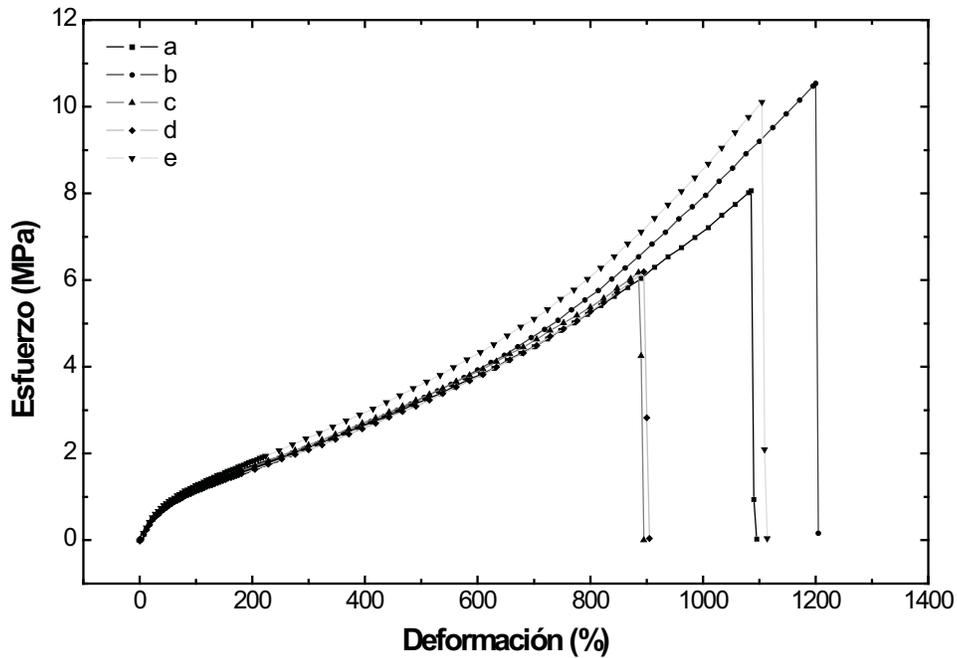
**Anexo E.10.** Curvas esfuerzo-deformación obtenidas del ensayo de tracción de las muestras  $NC_{DDA-7}$ . Los valores del área transversal ( $AxE$ ) de las probetas utilizadas son: (a)  $7.126 \times 0.461$  mm, (b)  $6.282 \times 0.454$  mm, (c)  $7.084 \times 0.464$  mm, (d)  $6.236 \times 0.457$  mm, y (e)  $7.484 \times 0.410$  mm.



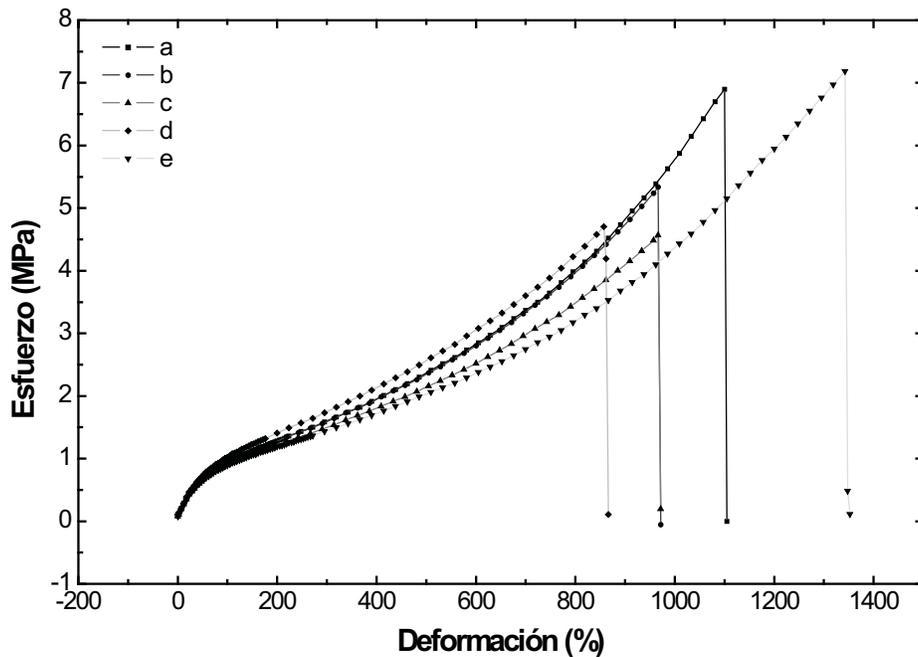
**Anexo E.11.** Curvas esfuerzo-deformación obtenidas del ensayo de tracción de las muestras NC<sub>TDA-3</sub>. Los valores del área transversal (Ax<sub>E</sub>) de las probetas utilizadas son: (a) 7.723x0.363 mm, (b) 6.245x0.383 mm, (c) 7.471x0.334 mm, (d) 6.130x0.343 mm, y (e) 6.957x0.320 mm.



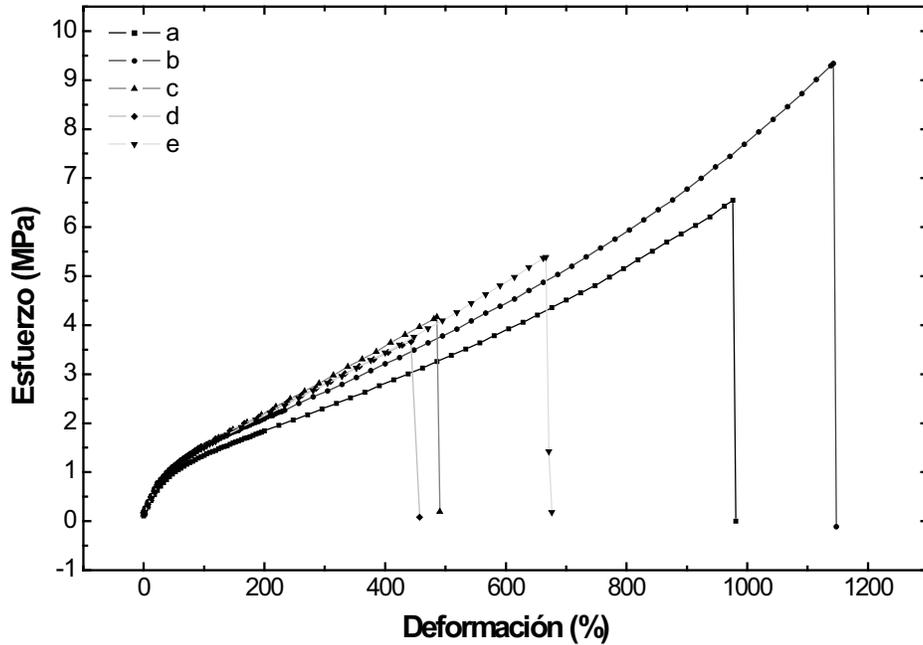
**Anexo E.12.** Curvas esfuerzo-deformación obtenidas del ensayo de tracción de las muestras NC<sub>TDA-5</sub>. Los valores del área transversal (Ax<sub>E</sub>) de las probetas utilizadas son: (a) 7.304x0.340 mm, (b) 6.193x0.346 mm, (c) 6.792x0.359 mm, (d) 6.585x0.357 mm, y (e) 7.037x0.340 mm.



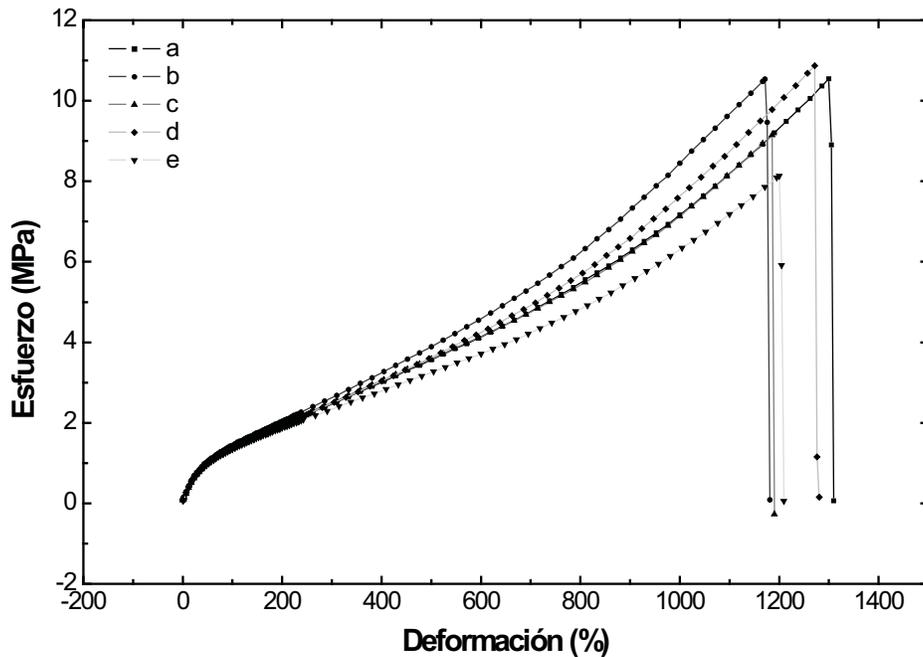
**Anexo E.13.** Curvas esfuerzo-deformación obtenidas del ensayo de tracción de las muestras NC<sub>TDA-7</sub>. Los valores del área transversal (Ax<sub>E</sub>) de las probetas utilizadas son: (a) 7.079x0.336 mm, (b) 6.522x0.346 mm, (c) 6.900x0.350 mm, (d) 6.693x0.345 mm, y (e) 6.716x0.354 mm.



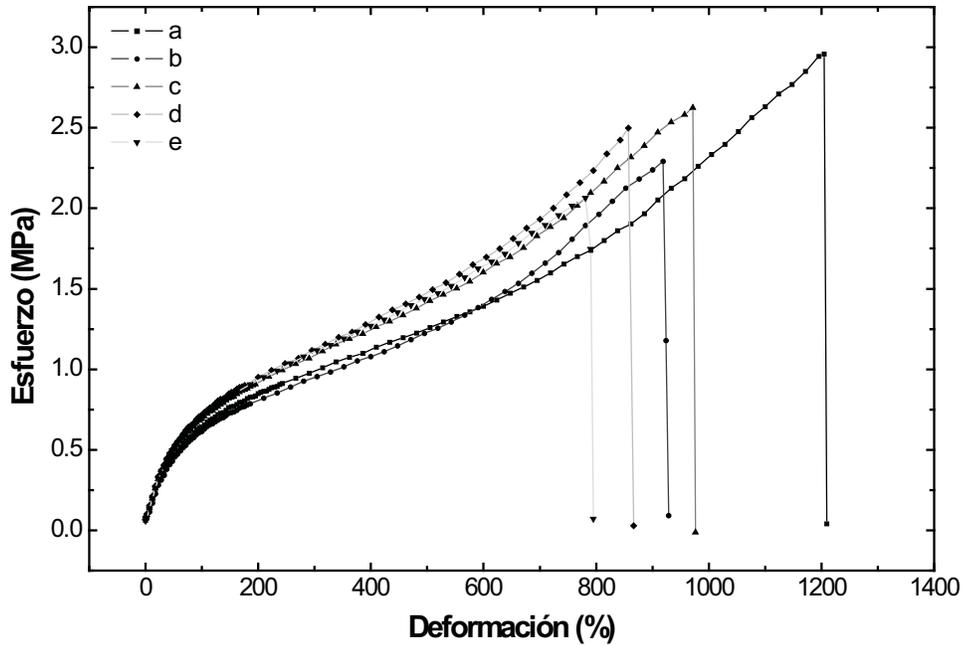
**Anexo E.14.** Curvas esfuerzo-deformación obtenidas del ensayo de tracción de las muestras NC<sub>ODA-3</sub>. Los valores del área transversal (Ax<sub>E</sub>) de las probetas utilizadas son: (a) 6.970x0.362 mm, (b) 7.320x0.369 mm, (c) 6.530x0.350 mm, (d) 7.570x0.422 mm, y (e) 5.740x0.422 mm.



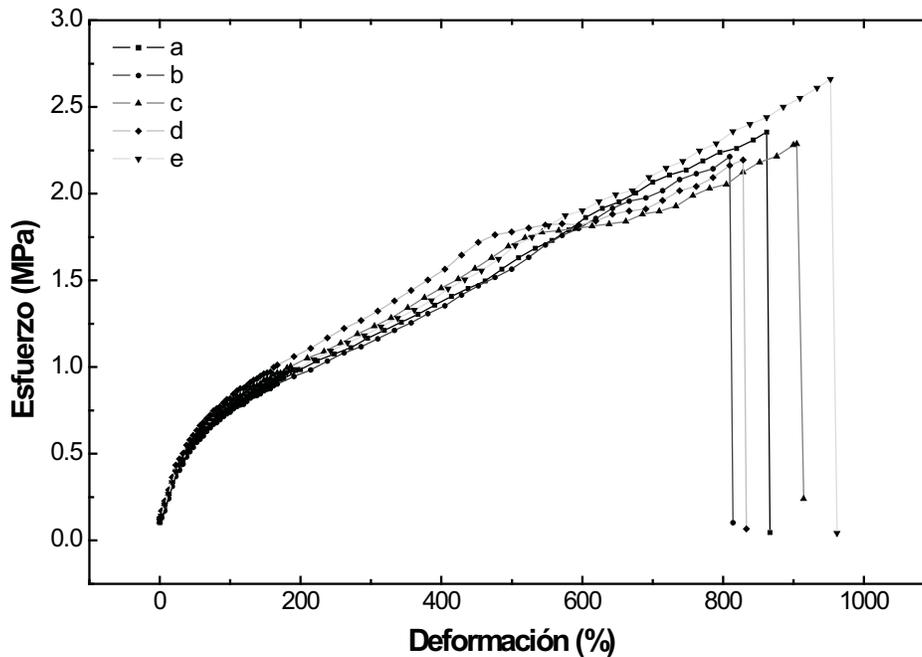
**Anexo E.15.** Curvas esfuerzo-deformación obtenidas del ensayo de tracción de las muestras NC<sub>ODA-5</sub>. Los valores del área transversal (Ax<sub>E</sub>) de las probetas utilizadas son: (a) 7.450x0.301 mm, (b) 6.430x0.263 mm, (c) 6.020x0.261 mm, (d) 7.730x0.266 mm, y (e) 6.760x0.259 mm.



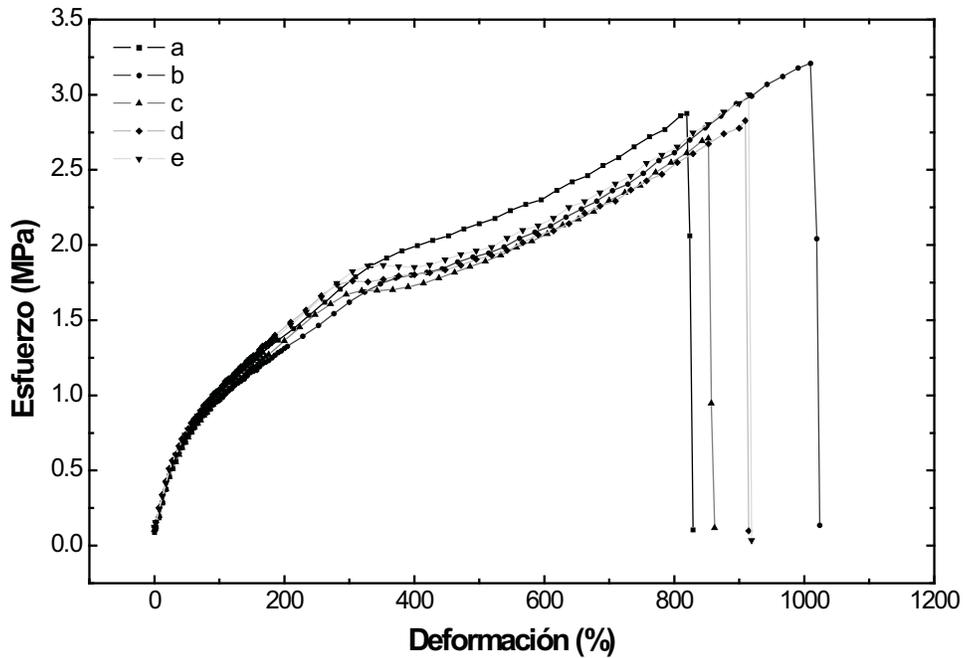
**Anexo E.16.** Curvas esfuerzo-deformación obtenidas del ensayo de tracción de las muestras NC<sub>ODA-7</sub>. Los valores del área transversal (Ax<sub>E</sub>) de las probetas utilizadas son: (a) 8.130x0.349 mm, (b) 5.660x0.346 mm, (c) 7.610x0.360 mm, (d) 6.170x0.364 mm, y (e) 7.810x0.488 mm.



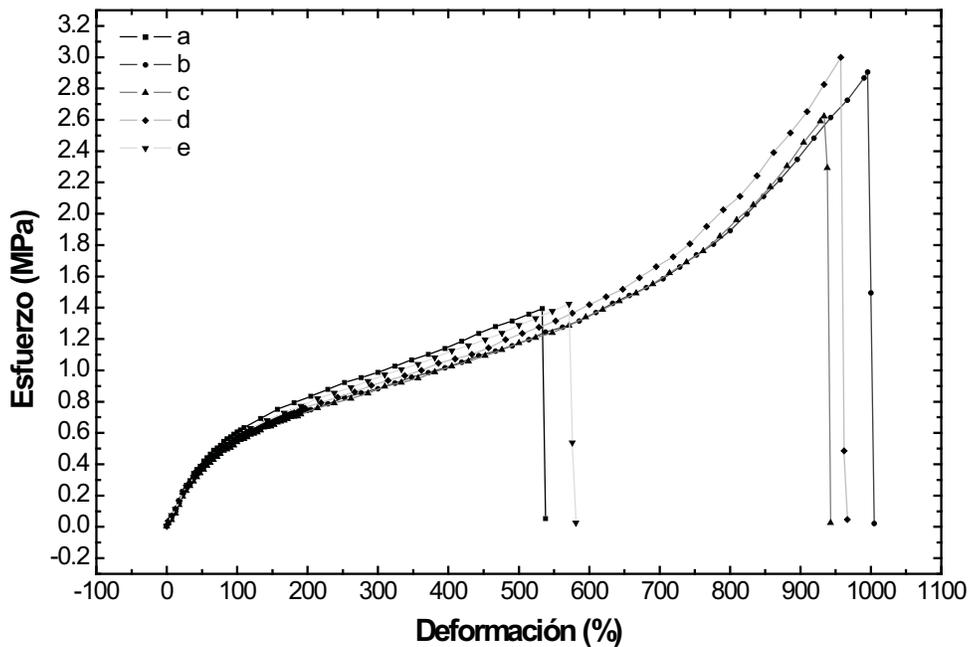
**Anexo E.17.** Curvas esfuerzo-deformación obtenidas del ensayo de tracción de las muestras  $NC_{AHS-3}$ . Los valores del área transversal ( $AxE$ ) de las probetas utilizadas son: (a)  $7.820 \times 0.466$  mm, (b)  $6.530 \times 0.487$  mm, (c)  $7.610 \times 0.477$  mm, (d)  $6.140 \times 0.475$  mm, y (e)  $8.130 \times 0.464$  mm.



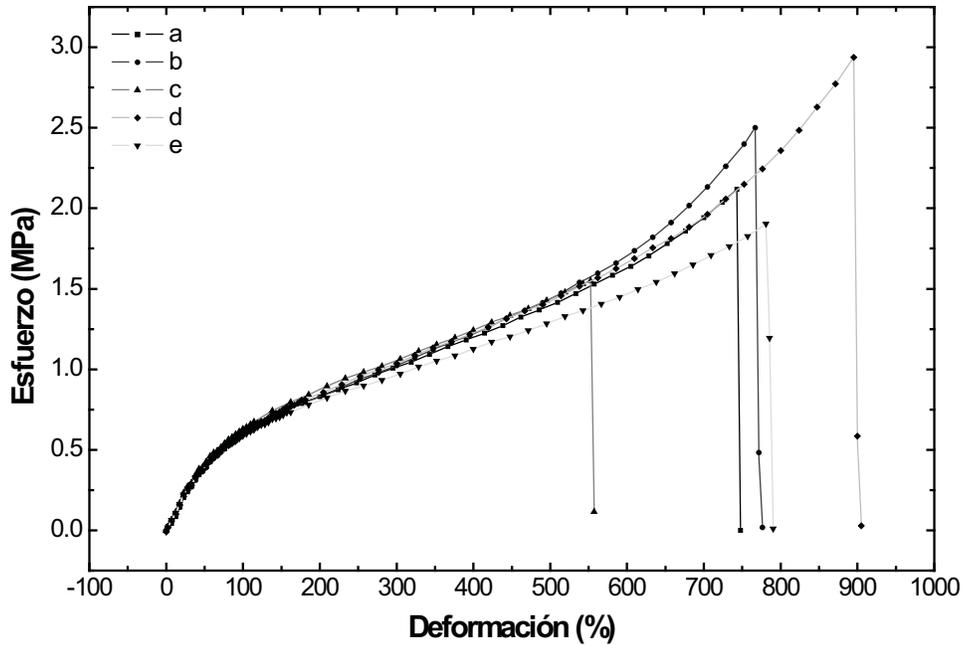
**Anexo E.18.** Curvas esfuerzo-deformación obtenidas del ensayo de tracción de las muestras  $NC_{AHS-5}$ . Los valores del área transversal ( $AxE$ ) de las probetas utilizadas son: (a)  $7.200 \times 0.326$  mm, (b)  $6.970 \times 0.329$  mm, (c)  $6.590 \times 0.330$  mm, (d)  $6.590 \times 0.316$  mm, y (e)  $7.810 \times 0.301$  mm.



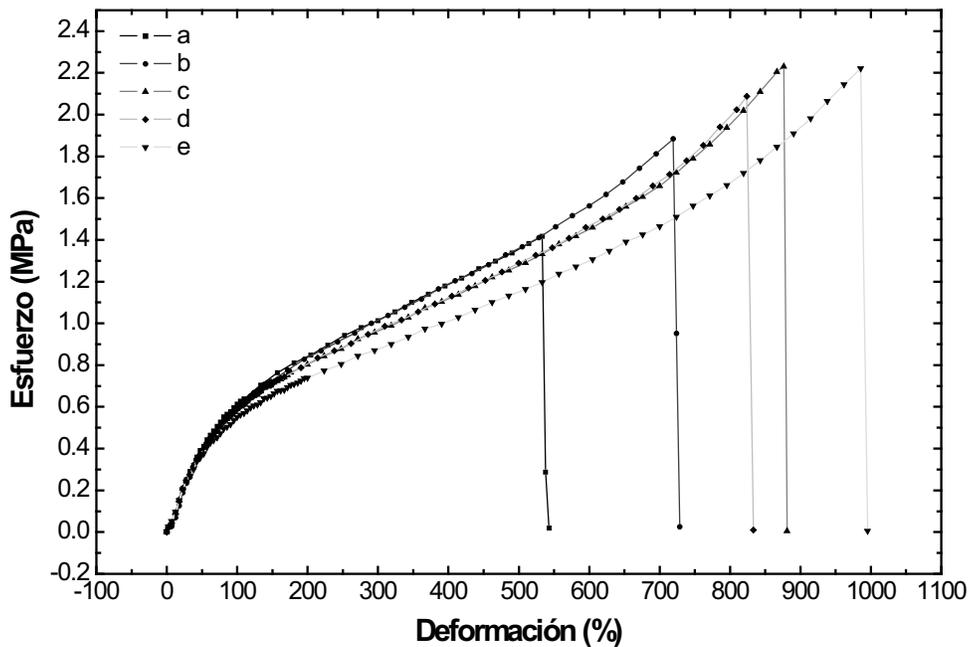
**Anexo E.19.** Curvas esfuerzo-deformación obtenidas del ensayo de tracción de las muestras NC<sub>AHS-7</sub>. Los valores del área transversal (Ax<sub>E</sub>) de las probetas utilizadas son: (a) 6.750x0.385 mm, (b) 6.400x0.400 mm, (c) 7.130x0.387 mm, (d) 6.370x0.350 mm, y (e) 6.490x0.339 mm.



**Anexo E.20.** Curvas esfuerzo-deformación obtenidas del ensayo de tracción de las muestras NC<sub>DAD-3</sub>. Los valores del área transversal (Ax<sub>E</sub>) de las probetas utilizadas son: (a) 8.124x0.451 mm, (b) 7.038x0.448 mm, (c) 7.837x0.405 mm, (d) 7.317x0.429 mm, y (e) 8.626x0.462 mm.



**Anexo E.21.** Curvas esfuerzo-deformación obtenidas del ensayo de tracción de las muestras  $NC_{DAD-5}$ . Los valores del área transversal ( $AxE$ ) de las probetas utilizadas son: (a)  $7.668 \times 0.485$  mm, (b)  $7.005 \times 0.458$  mm, (c)  $8.222 \times 0.499$  mm, (d)  $6.785 \times 0.442$  mm, y (e)  $7.429 \times 0.394$  mm.



**Anexo E.22.** Curvas esfuerzo-deformación obtenidas del ensayo de tracción de las muestras  $NC_{DAD-7}$ . Los valores del área transversal ( $AxE$ ) de las probetas utilizadas son: (a)  $8.540 \times 0.354$  mm, (b)  $6.480 \times 0.348$  mm, (c)  $6.401 \times 0.337$  mm, (d)  $8.680 \times 0.335$  mm, y (e)  $8.784 \times 0.374$  mm.