

**Hugo David Chirinos Collantes**

**Nanocompuesto de caucho natural  
reforzado con arcilla**



UNI  
Editorial Universitaria

Primera edición

Lima, noviembre de 2013

**Nanocompuesto de caucho natural reforzado con arcilla**

Impreso en el Perú / Printed in Peru

© Hugo David Chirinos Collantes  
Derechos reservados

Universidad Nacional de Ingeniería  
Editorial Universitaria



Av. Túpac Amaru 210, Rímac - Lima  
Pabellón Central / Sótano  
Teléfonos 4814196 / 481-1070 anexo 215  
Correo-e: [eduni@uni.edu.pe](mailto:eduni@uni.edu.pe)  
Jefe EDUNI: Prof. Alvaro Montaña Freire  
Coordinador EDUNI: Nilton Zelada Minaya

Impreso por la imprenta de la Editorial Universitaria  
de la Universidad Nacional de Ingeniería

Hecho el Depósito Legal en la Biblioteca Nacional del Perú  
Nº 2013-15114

ISBN ...

Prohibida la reproducción de este libro por cualquier medio,  
total o parcialmente, sin permiso expreso del autor.

## ÍNDICE

<b>RESUMEN</b> .....	<b>1</b>
<b>I PLANTEAMIENTO DEL ESTUDIO</b> .....	<b>3</b>
1.1 INTRODUCCIÓN .....	3
1.2 OBJETIVOS .....	9
1.3 IMPORTANCIA Y JUSTIFICACIÓN .....	10
1.4 ANTECEDENTES VINCULADAS A LA TESIS .....	10
1.5 HIPÓTESIS .....	11
<b>II MARCO TEÓRICO</b> .....	<b>13</b>
2.1 LÁTEX DE CAUCHO NATURAL .....	13
2.1.1 <i>Antioxidantes naturales</i> .....	16
2.1.2 <i>Viscosidad</i> .....	17
2.1.3 <i>Concentración</i> .....	20
2.1.4 <i>Estabilidad coloidal</i> .....	23
2.1.4.1 Coacervación .....	23
2.1.4.2 Coagulación por adición de ácidos .....	25
2.1.4.3 Coagulación por adición de sales .....	26
2.1.4.4 Coagulación por adición de termosensibilizadores .....	27
2.1.4.5 Coagulación por adición de alcoholes .....	27
2.1.4.6 Coagulación por agitación mecánica .....	28
2.1.4.7 Coagulación por congelamiento .....	28

2.2 ARCILLAS MONTMORILLONITA .....	29
2.2.1 Características .....	29
2.2.2 Propiedades y uso .....	31
2.3 MÉTODOS DE OBTENCIÓN DEL NANOCOMPUESTO .....	34
2.3.1 Intercalación por fusión, .....	36
2.3.2 Polimerización "in situ", .....	36
2.3.3 Intercalación por solución, .....	36
2.4 PROCESOS CONVENCIONALES DE CONVERSIÓN .....	37
2.4.1 Deshidratación .....	38
2.4.2 Acción iónica .....	40
2.4.3 Acción por ácidos .....	42
2.4.4 Termosensibilización .....	44
<b>III MATERIALES Y MÉTODOS .....</b>	<b>49</b>
3.1 LATEX DE CAUCHO NATURAL .....	49
3.2 ARCILLA MONTMORILLONITA .....	50
3.3 METODOLOGIA PARA LA OBTENCIÓN DEL NANOCOMPUESTO .....	50
3.3.1 Concentración de sólidos totales .....	53
3.3.2 Concentración de caucho seco .....	53
3.3.3 Comportamiento reológico .....	54
3.3.3.1 Efecto de la dilución .....	55
3.3.3.2 Efecto de la concentración de la arcilla .....	55
3.3.3.3 Efecto de la concentración del KOH .....	55
3.3.3.4 Efecto de la concentración de caucho seco y de la temperatura .....	56
3.3.4 Preparación de las membranas .....	56
3.3.5 Ensayos de tracción .....	57
3.3.6 Ensayos de caracterización de la membrana del nanocompuesto .....	58
<b>IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>63</b>
4.1 CARACTERIZACIÓN DEL LATEX .....	63
4.2 CARACTERIZACIÓN DE LA ARCILLA .....	64
4.3 ESTRUCTURA DE LOS NANOCOMPUESTOS .....	68

4.4 ESTRUCTURA NANOMÉTRICA.....	70
4.5 COMPORTAMIENTO REOLÓGICO .....	74
4.5.1 Efecto de la dilución.....	74
4.5.2 Efecto de la concentración de arcilla .....	75
4.5.3 Efecto de la concentración del KOH .....	78
4.5.4 Efecto de la concentración de caucho seco y de la temperatura .....	81
4.6 PROPIEDADES DEL NANOCOMPUESTO .....	85
4.6.1 Sorción.....	85
4.6.2 Propiedades mecánicas.....	88
4.6.3 Propiedades térmicas .....	91
4.6.4 Procesamiento de los nanocompuestos .....	93
<b>V CONCLUSIONES.....</b>	<b>97</b>
<b>VI RECOMENDACIONES .....</b>	<b>975</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>997</b>
<b>LISTA DE TABLAS .....</b>	<b>111</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>113</b>
<b>LISTA DE ABREVIACIONES.....</b>	<b>116</b>
<b>APÉNDICES .....</b>	<b>120</b>



## RESUMEN

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

mostraron que los nanocompuestos se pueden procesar como termoplásticos. Por lo tanto, el proceso de fabricación de un nanocompuesto de caucho natural reforzado con arcilla desarrollado en el presente trabajo es simple ya que usan dispersiones acuosas, no necesitan temperaturas y presiones elevadas y por lo tanto no supone gasto energético elevado.



# CAPÍTULO 1

## PLANTEAMIENTO DEL ESTUDIO

### 1.1 INTRODUCCIÓN

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

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

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

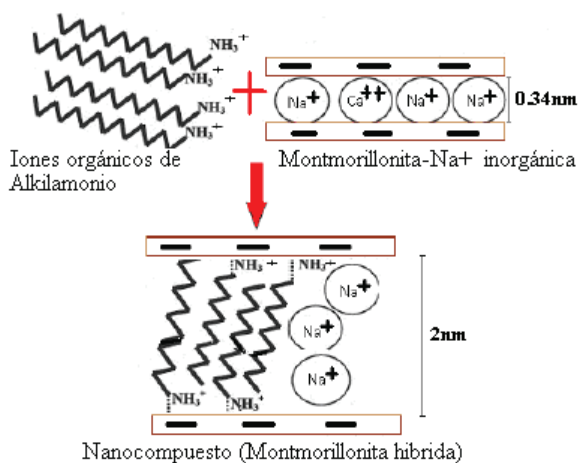


Figura 1 : Proceso de intercambio de cationes inorgánicos por cationes orgánicos [Chen, 2002].

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

La utilización de los nanocompuestos en el campo industrial data de 1950 donde Carter LW. desarrolló nanocompuestos de arcillas con varias bases de aniones orgánicos para reforzar elastómeros basados en látex. En 1963 Nahim y Backlund de *Union Oil Co.* También incorporaron arcillas pero en matrices de poliolefinas termoplásticas sin focalizar propiedades potenciales de los compuestos. En 1976 Fujiwara y Sakamoto de *Unichika Co.* descubrieron el primer nanocompuesto poliamida/arcilla, y una década más tarde el equipo de investigación de la Toyota descubren el mejoramiento de métodos para producir el nanocompuesto nylon 6/arcilla utilizando una similar polimerización del proceso de *Unichika*. Posteriormente se reportaron varios tipos de nanocompuestos poliméricos con arcillas basados en resinas epóxi de poliestireno, polímero acrílico, caucho y poliamidas. Otro gran grupo de investigadores también descubrieron nanocompuesto de arcillas basados en una variedad de polímeros incluyendo poliestireno [Vaia R.A., 1994]; resina epóxi [Daniel I.M., 2003], [Chenggang, 2003], [Isil Isik, 2003], [Ratna D, 2002], [Hyun, J, 2002] y [Vineeta N., 2004], poli metil metacrilato; policaprolacton; poliolefinas poliuretano [Chen S.C., 2002]; poliamidas; entre otros [D.R. Paul, 2000]. La Difracción por Rayos X (XRD), el Análisis Térmico Gravimétrico/Diferencial (TGA/TDA) y la Espectrometría (FTIR), son los análisis mas comunes necesarios para caracterizar los nanocompuestos según los investigadores mencionados arriba, que son utilizados para poder observar el aumento de la distancia entre las capas, debido al material orgánico introducido, para poder obtener el porcentaje en peso presente en los nanocompuestos, y para

poder observar el tipo de materia orgánica de los nanocompuestos. Así como el arreglo y ordenamiento de las cadenas de alquilamonio entre las capas de arcilla.

Los primeros éxitos comerciales de la nanotecnología fueron realizados con los polímeros considerándola una de las tecnologías clave más importantes en la actualidad. Los nanocompuestos últimamente se han aplicado para prevención de contaminantes y como descontaminación medioambiental mediante la absorción de contaminantes de suelos [Lee SY, 2003], para remoción de aceites en aguas residuales [George R.A., 2002], y para remoción de metales pesados mejorando los procesos hasta ahora utilizados [M. Cruz-Guzmán, 2006]. Actualmente la Escuela Politécnica Superior de Alcoy (EPSA) de España, está desarrollando nanocompuestos aplicados a la industria aeroespacial [[http://www.upv.es/informa/info/DIMM/index\\_2f200c.html](http://www.upv.es/informa/info/DIMM/index_2f200c.html)].

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

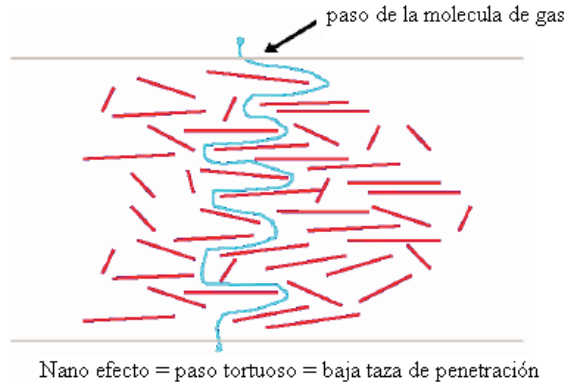


Figura 2. Camino tortuoso para el oxígeno al atravesar el film de un nanocompuesto [Sam J.D., 2005].

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

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

Es común encontrar, en la gran mayoría de los estudios, la necesidad de obtener arcillas modificadas que presenten superficies organofílicas, siendo que la mayoría son del tipo hidrofóbicas, con la finalidad de compatibilizar la carga y el polímero a ser reforzado [Elpass, 1999; Kamigaito, 1984]. Se publicaron varios trabajos describiendo métodos de modificación de la superficie de las arcillas,

utilizándose de la capacidad de intercambio de cationes asociado a solventes orgánicos. En general, dependiendo de la compatibilidad entre la matriz polimérica y la arcilla, se puede obtener dos tipos de materiales donde la partícula de arcilla puede estar formando nanocompuestos con estructuras intercaladas y/o estructuras exfoliadas. Hay varios métodos de obtención de nanocompuestos poliméricos: por intercalación del polímero fundido y acción mecánica en extrusora [Giannelis, 1996]; por polimerización *“in situ”* [Dolozier, 2002] utilizados en sistemas polimerizados por presión (autoclave) y obteniendo estructuras intercaladas; e intercalación por solución [Jeon, 2003] por la solubilización del polímero en solvente compatible a la superficie modificada de la arcilla o no. Los tres métodos presentan serios inconvenientes en su aplicación. En la intercalación por fusión, que normalmente es limitada en función al volumen de la carga, se tiene cuidado por los altos torques para la incorporación [Shen, 2004]. La polimerización *“in situ”* es normalmente limitada por los pequeños volúmenes y la intercalación por solución es limitada debido a la degradación parcial del polímero durante la incorporación. En general todos los métodos tienen la necesidad de modificación superficial de la arcilla como condición fundamental.

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

Los sistemas poliméricos del tipo látex son extremadamente versátiles y pueden ser utilizados directamente en la forma coloidal o, después del secado controlado, como material sólido. En este caso, los estudios de Valadares [Valadares, 2006] demostraron que la tendencia de la distribución del material arcilloso en medio de la suspensión en reposo puede darle propiedades anisotrópicas, o sea, que dependen de la dimensión en la cual se evalúa la

propiedad. Esta anisotropía puede ser controlada por medio de métodos de rápida eliminación del medio acuoso como por ejemplo la liofilización. Estos sistemas poliméricos de tipo látex también permiten la obtención de caucho sólido a través de la desestabilización química de la dispersión coloidal, las partículas del polímero se aglomeran formando bloques de material denso. Se encuentran en la literatura trabajos que utilizan únicamente la etapa de la coagulación para la obtención de nanocompuestos, como los descritos por Wu [Wu, 2005].

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

## **1.2 OBJETIVOS**

### **Objetivo Principal.**

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

### **Objetivos Secundarios.**

Determinar estructuralmente el grado de exfoliación de la arcilla en la matriz polimérica, determinar el comportamiento reológico del nanocompuesto en solución acuosa, determinar la influencia de la concentración de arcilla y de la

concentración del KOH sobre la desestabilización coloidal del nanocompuesto obtenido, relacionar matemáticamente la viscosidad del nanocompuesto en función de la temperatura y de la cantidad de caucho seco, determinar y comparar las propiedades físico-químicas y morfológicas de este material con el caucho puro y/o vulcanizado, establecer relaciones entre las propiedades y la estructura de los nanocompuestos obtenidos, observar las variables de procesabilidad del nanocompuesto en estado sólido.

### **1.3 IMPORTANCIA Y JUSTIFICACIÓN**

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

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

Este proyecto de tesis fue concebido en las instalaciones de la empresa Brasileira "Orbys – Desarrollo de la Tecnología de Nuevos Materiales Ltda." Ubicada en el Centro Incubador de Empresas Tecnológicas del Instituto de Investigación Energética y Nuclear (IPEN-CNEN/SP) del Gobierno Brasileiro. Según la propuesta



inicial de la empresa fue de estudiar y definir un proceso productivo de adhesivos a base de agua utilizando látex de caucho natural y arcilla, primeramente en el laboratorio y posteriormente elevar los parámetros hasta nivel de planta piloto. Los segmentos del mercado que se pretendía cubrir era el área de calzado, mobiliario, automovilístico, de construcción civil y de embalajes.

## **1.5 HIPÓTESIS**

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