

Estudio comparativo de negro de humo y alúmina como cargas reforzantes en mezclas de caucho natural

Comparative study of alumina and carbon black as reinforcing fillers in natural rubber mixtures

JUAN CARLOS POSADA-CORREA

*Maestría en Ingeniería-UPB
Instituto Tecnológico Metropolitano-ITM
Juancposada@itm.edu.co
Medellín, Colombia*

LEYLA YAMILE JARAMILLO-ZAPATA

*Maestría en Ingeniería-UNAL
Instituto Tecnológico Metropolitano-ITM
leylajaramillo@itm.edu.co
Medellín, Colombia*

LUIS ALBERTO GARCÍA

*Maestría en Administración de Negocios-EAFIT.
Instituto Tecnológico Metropolitano-ITM
luisgarcia@itm.edu.co
Medellín, Colombia*

PAOLA ANDREA VILLEGAS-BOLAÑOS

*Maestría en Ciencias Química-UNAL
Instituto Tecnológico Metropolitano-ITM
paolavillegas@itm.edu.co
Medellín, Colombia*

CARLOS ANDRES VARGAS-ISAZA

*Maestría en Ingeniería-EAFIT
Instituto Tecnológico Metropolitano-ITM
carlosvargas@itm.edu.co
Medellín, Colombia*

*Fecha de recibido: 22/11/2013
Fecha de aceptado: 03/03/2014*

Forma de citar: POSADA, Juan, et, al., Estudio comparativo de negro de humo y alúmina como cargas reforzantes en mezclas de caucho natural. Rev.UIS.Ingenierías,2014,vol13,n.2,p.p 59-67.

RESUMEN

La formulación de compuestos de caucho, es el arte y la ciencia de seleccionar y combinar cauchos y aditivos para producir un compuesto con las propiedades químicas, físicas y mecánicas necesarias en el producto terminado, así como para facilitar el procesamiento. Esta formulación generalmente contiene diferentes compuestos que tienen una función específica, y por lo tanto, con un impacto en las propiedades, procesabilidad y costos del producto final. Estos componentes pueden clasificarse en varias categorías: polímeros (caucho natural y sintético), sistemas de vulcanización (agentes de vulcanización, acelerador, activador o inhibidor), carga (reforzante, no reforzante), antidegradantes (antioxidante, antiozonante), lubricantes y extendedores, pigmentos de color y otros aditivos especiales.

En la presente investigación se estudiaron los efectos generados por la adición de negro de humo y alúmina (Al_2O_3) como cargas reforzantes de un caucho natural. Se realizaron ensayos de dureza, tensión, dispersión morfológica,

reometría de vulcanización, microscopía óptica y reometría de torque, para determinar las propiedades de las mezclas.

Fue posible determinar que tanto el negro de humo como la carga blanca de alúmina influyen principalmente en propiedades físico mecánicas de la mezcla como viscosidad, dureza y resistencia a la tensión. Estos resultados contribuyen a posibles aplicaciones en nuevos desarrollos y productos en caucho natural al utilizar cargas blancas reforzantes.

PALABRAS CLAVE: Caucho natural, negro de humo, nano alúmina, micro alúmina, vulcanización.

ABSTRACT

The formulation of compounds of rubbers is the art and science of selecting and combining rubber and additives in order to produce a compound with the chemical, physical and mechanical properties required in the finished product and to make possible easier processing conditions.

Rubber formulations generally involve different compounds, each one with a specific function, and therefore they have an impact on the properties and processing costs of the final product. These compounds can be classified in the following categories: polymers (natural or synthetic rubber), vulcanization system (vulcanizing agents, accelerator, activator or inhibitor), fillers (reinforcing or not reinforcing), antidegradant (antioxidant, antiozonant), lubricants and extenders, pigments and other special additives.

In this work, the addition of carbon black and alumina (Al_2O_3) as reinforcing fillers in natural rubber, was investigated. Rheological, mechanical and morphological properties were evaluated by using a vulcanization reometer, a Shore A durometer, a Universal Testing Machine and optical microscopy techniques. The results showed that both fillers had an effect mainly on tensile strength, hardness and viscosity.

The article aims to contribute to the rubber industry once they require knowing the effects generated by the participation of black fillers and white filler for natural rubber composites.

KEYWORDS: natural rubber, carbon black, nano alumina, micro alumina, vulcanization

1. INTRODUCCIÓN

El crecimiento de la industria de los nanocompuestos de matriz polimérica durante los últimos años ha sido potenciado por el desarrollo de materiales y aplicaciones de diferentes sectores industriales, tales como la industria automotriz, empaques, recubrimientos, construcción entre otros, donde se presentan consumos a nivel mundial del orden 118 mil toneladas, con un valor de \$ 800 millones en el 2012 y con un crecimiento proyectado del 20 % para el 2016, (“Nanocomposites a Global Market Report,” 2012; “Polymer nanocomposites drive opportunities in the automotive sector,” 2012). Las nanocargas permiten modificar propiedades del polímero, incluso adicionando pequeñas cantidades (1-5%), tales como módulo elástico y límite elástico, incremento de la resistencia al calor, disminución de la permeabilidad a los gases, entre otras, como efecto del área interfacial existente entre las partículas y la matriz, (Fischer, 2003; Pfaendner, 2010).

Para la preparación de nanocompuestos hay tres estrategias básicas que son: mezclado en fundido, mezclado en disolución y polimerización in-situ. Mediante estos procedimientos se pueden preparar un amplio rango de nanocompuestos dependiendo del grado de dispersión de la carga en la matriz, (Gacitua et, al, 2005).

En el caso de nanocompuestos de matriz elastomérica, generalmente se adicionan cargas ya sea como refuerzo o con el fin de disminuir los costos de las mezclas, que se han clasificado como cargas reforzantes, semi reforzantes y no reforzantes. El negro de humo (NH) o de carbón comúnmente utilizado para productos coloreados en negro y en la búsqueda de cargas de menor costo se han investigado otras como arcillas, sílice y carbonato de calcio, (Rattanasom et, al, 2012; Rezende et, al, 2010; Hakim et, al, 2008). El NH y la sílice han sido las cargas más ampliamente investigadas con el fin de conocer su efecto sobre diferentes propiedades en caucho natural, (Fang et, al, 2014).

Para el caso de la sílice, se han usado tanto sílices de tamaño micro y nanométrico con diferentes morfologías, como arcillas naturales y modificadas.

Se han estudiado arcillas modificadas con compuestos orgánicos para lograr adecuadas distribuciones en la matriz polimérica y al adicionarse en proporciones entre 2 y 10 phr (*parts per hundred rubber*) se han obtenido propiedades mecánicas, fisicoquímicas adecuadas para su uso, (Hakim et, al, 2008; Ramorino et, al, 2009). En investigaciones con nanosílice con estas mismas proporciones, se ha logrado optimizar el curado e incrementar propiedades mecánicas, (Ansarifar et, al, 2006; Idrus et, al, 2011).

La alúmina es uno de los materiales cerámicos de ingeniería ampliamente usado y en matrices elastoméricas se ha evaluado en algunas investigaciones, tanto las obtenidas por técnicas solvotermales (20-200nm) como las de origen natural (superior a 1000nm), en proporciones hasta de 60 phr. Estas cargas muestran en general mejoras en las propiedades mecánicas relacionadas con tensión y dureza; especialmente con el uso de nano alúmina se han logrado mayores aumentos en los valores óptimos de curado y tiempo de seguridad (*scorch time*), así como resistencias a la oxidación altas y aumento en la temperatura de transición vítrea. En algunos casos se ha usado caucho natural epoxidado como compatibilizante en los nanocompuestos, (Konar et, al, 2010; Mohamad et, al,2009; Mohamad et, al, 2010).

Debido a que la alúmina es una carga blanca que no se encuentra ampliamente investigada en el área de polímeros elastoméricos, en el presente trabajo se pretende realizar una comparación entre las características obtenidas de los compuestos y nanocompuestos elastoméricos que se obtienen usando el negro de humo como carga tradicional, con respecto a la alúmina (Al_2O_3), como cargas reforzantes en dos tipos de caucho natural usados industrialmente.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales

Para la evaluación de las cargas blancas y negras, se tomó como matriz dos tipos de cauchos naturales, un caucho natural de origen Colombiano (laminado de la región de Tarazá Antioquia) y el otro un caucho natural de Guatemala (*standard Guatemalan Rubber*) SGR-L. La carga negra corresponde a un negro de humo estándar N550 semi reforzante, que puede ser

utilizado en diferentes aplicaciones cuando se necesita un moldeo, refuerzo moderado, fácil dispersión y buenas características de proceso, especialmente en extrusión. Fue suministrado por Cabot Corporation, con tamaños de partícula típicos entre 40 y 48 nm y un área superficial de $40m^2/g$.

Como cargas blancas se usó micro-alúmina comercial Erecos, con un tamaño de partícula promedio de 100 nm y un área superficial de $0,1 m^2/g$ y nano-alúmina con un tamaño de partícula promedio de 18 nm y una área superficial de $13 m^2/g$, obtenida mediante rutas de síntesis coloidal usado por Paucar y Villegas, (Paucar et, al, 2010; Villegas, et, al, 2007; Villegas et, al, 2014).

Se formularon mezclas con diferentes proporciones de nanocargas cuya composición se detalla en la tabla 1.

Tabla 1. Formulaciones de mezclas de caucho

Material/Mezclas	Cantidad (phr)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Caucho Natural Colombiano (NRC)	100	-	100	100	-	-	-	100
Caucho Natural Guatemala (NRG)	-	100	-	-	100	100	100	-
Negro de Humo N550 (NH)	5	25	-	25	5	-	-	-
Nano Alúmina (NA)	-	-	5	-	-	-	5	-
Micro Alúmina (MA)	-	-	-	-	-	25	-	25
Óxido de Zinc	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Ácido Esteárico	1	1	1	1	1	1	1	1
Azufre	3	3	3	3	3	3	3	3
2-mercaptobenzotiazol (MBT)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

Las cargas no convencionales de alúmina se usaron en proporciones de 5 phr y de 25 phr, según las tendencias de incorporación reportada en la literatura, para las cargas nano y micrométricas, con la finalidad de realizar una comparación con cargas convencionales como el NH y su efecto reforzante.

2.2 Preparación de mezclas

Los nanocompuestos se prepararon por mezclado en fundido en un mezclador interno Haake Rheodrive 7 PolyLab OS equipado con rotores tipo banbury, a una temperatura controlada de $60^{\circ}C$, usando una velocidad de 60 rpm durante 7 minutos. Los materiales se incorporaron según la norma ASTM D 3182 – 2007, en el siguiente orden: (1) caucho, (2) 50% de la carga, (3) 50% restante de la carga y (4) activadores (óxido

de zinc y ácido esteárico). Para la incorporación del acelerante (2-mercaptobenzotiazol-MBT) y del agente vulcanizante (azufre), se utilizó un molino abierto con velocidad de 60 rpm, según norma mencionada. El moldeo de las mezclas se llevó a cabo a 150°C en una prensa hidráulica, utilizando placas de acero inoxidable a una presión de 100 bar, para la obtención de probetas para los diferentes ensayos, según Norma ASTM D 3182 – 2007.

2.3 Caracterización de mezclas

Para las mezclas obtenidas se determinaron las características reológicas en un reómetro de vulcanización (Rheometer 100 Monsanto), a una temperatura de 150 °C, según la norma ASTM D 5289 – 2007. Se determinó el tiempo óptimo de vulcanización al 90% (T-90) y el torque máximo.

Para determinar la dureza (Shore A) se utilizó un durómetro portátil analógico HP de Bareiss, bajo la norma ASTM D2240 – 2005.

Las propiedades de tensión se determinaron mediante una máquina universal de ensayos marca Shimadzu, con una velocidad de ensayo de 500 mm/min; los ensayos se realizaron bajo temperatura ambiente controlada de 23±2 °C según condiciones de la norma ASTM D412 – 2006. La dispersión y distribución de las cargas se verificó mediante Microscopia óptica usando un microscopio OLIMPUS BX41 (20X) con adquisición digital de imágenes, utilizando como referencia la Norma ASTM D 2663 – 2008.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Reometría de vulcanización

Se empleó un tipo de aceleración convencional en las mezclas, teniendo en cuenta las proporciones usadas de azufre como agente vulcanizante y la incorporación de MBT como acelerante primario, activadores como el ácido esteárico y el óxido de zinc, los cuales son ampliamente usado en caucho natural. Uno de los beneficios del sistema convencional es que genera mayores valores de torque que los sistemas eficiente o semieiciente. Para efectos del estudio realizado el tipo de aceleración se dejó constante, variando sólo el tipo de carga utilizada.

Partiendo de este tipo de aceleración, se tiene un tiempo de seguridad promedio de 30 segundos para las mezclas (scorch time), una cura rápida a temperatura

Juan Carlos Posada-Correa, Leyla Yamile Jaramillo-Zapata,
Luis Alberto García, Paola Andrea Villegas-Bolaños,
Carlos Andres Vargas-Isaza

de vulcanización (150 °C), permitiendo una eficiencia alta en la reticulación sin presencia de reversión, reflejado en la obtención de un T-90 sin variaciones significativas entre las mezclas, (De Greiff et, al, 2001) como se observa en las Fig. 1 y 2. Los valores oscilan entre 4 y 5 minutos.

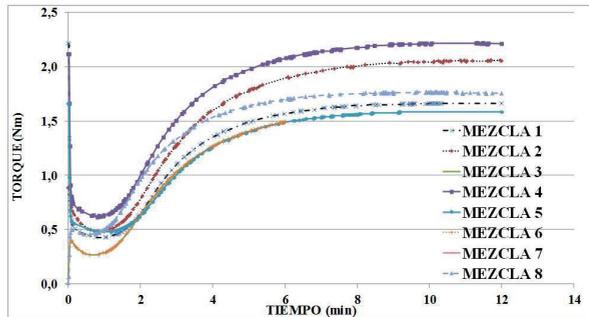
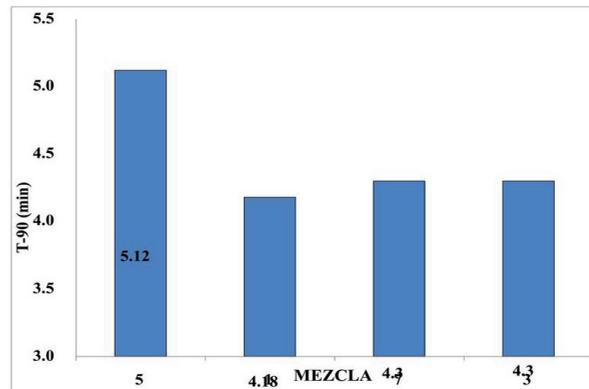
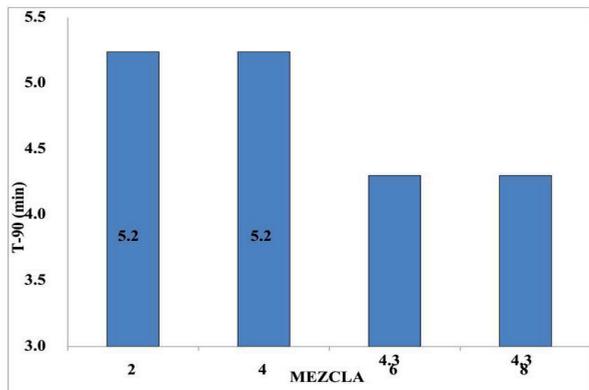


Figura 1. Curvas roemétricas de vulcanización



a)

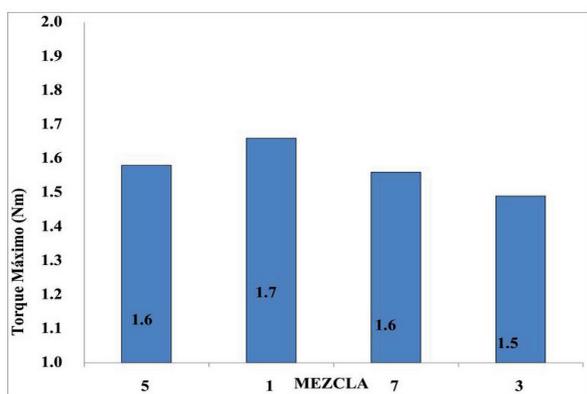


b)

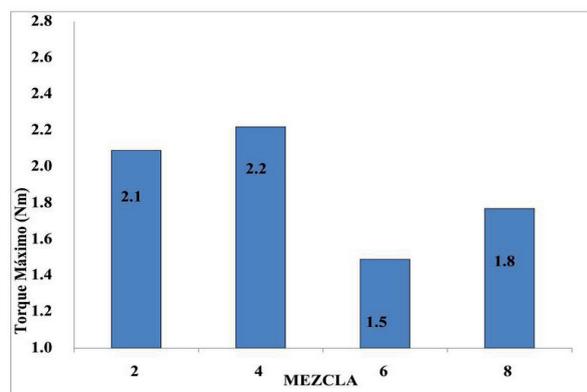
Figura 2. T-90 para compuestos a) con negro de humo y nanoalúmina, 5phr; b) con negro de humo y microalúmina, 25phr. Como puede observarse en las Fig. 3, la incorporación de NA se acerca significativamente al valor obtenido por una carga común como el NH, para los dos tipos de caucho natural ensayados; en el valor del torque máximo en la mezcla de NRG con aporte de 5 phr de NH y NA se presenta la mayor similitud.

Al incrementar la proporción en la mezcla de NH y compararla con la MA con un aporte de 25 phr, se obtiene un diferencia del 24% en el torque máximo, esto debido a la mayor área superficial del NH que se ve reflejada en la procesabilidad de la mezcla.

Al comparar el torque máximo obtenido con la adición de NA en proporciones en peso mucho menores con respecto a la MA, se observan valores similares para las mezclas con una diferencia de 0,07 y 0,28 (Nm) en presencia de NRG y NRC respectivamente, reflejando así un efecto significativo del área superficial de dichas cargas.



a)

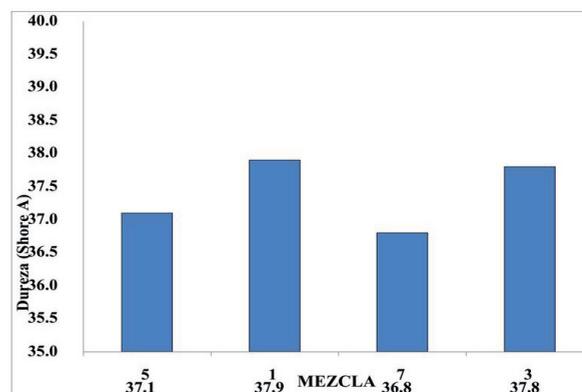


b)

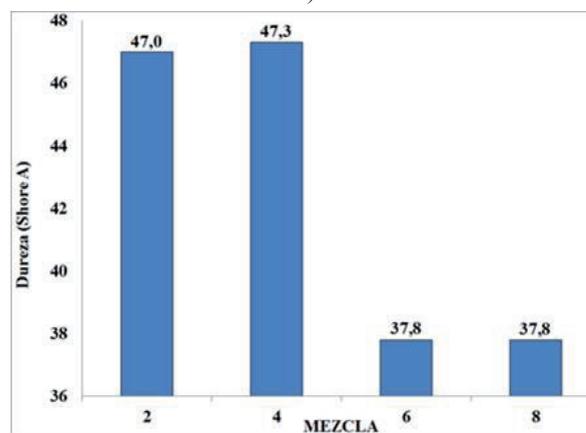
Figura 3. Torque Máximo para compuestos a) con negro de humo y nanoalúmina, 5phr; b) con negro de humo y microalúmina, 25phr

3.2 Dureza

Para determinar el efecto de las cargas de alúmina de tamaño de partícula nano y micrométricas, se midió la dureza (Shore A), arrojando como resultado una dureza con valores similares entre las mezclas 1, 7, 3, 5 con un contenido de carga de 5 phr de nano alúmina y las mezclas 6 y 8 con un contenido de carga 25 phr de microalúmina (ver figura 4).



a)



b)

Figura 4. Dureza Shore A en compuestos a) con negro de humo y nanoalúmina, 5phr; b) con negro de humo y microalúmina, 25phr

Al observar el efecto tanto de las cargas de orden nano y micrométrico, se refleja un valor de dureza de igual magnitud para los dos tipos de caucho usados, mostrando de nuevo efecto del área superficial de las cargas en el desempeño de la mezcla. Este efecto es dado por el tamaño de partícula, el cual es inversamente proporcional al incremento del área superficial, reflejado en las propiedades mecánicas y las condiciones de procesamiento, (Ramos et, al, 2003).

3.3 Resistencia a la tensión

En los resultados de tensión, se observa que la carga reforzante de NA equipara en resistencia bajo tensión a la carga semi reforzante de NH en ordenes de 10.45 y 9.87 MPa respectivamente, en una proporción de 5 phr en la matriz de NRG, en igual proporción de cargas en la matriz de NRC el aumento en la resistencia a la tensión, no fue tan amplio en comparación con el caucho NRG, pero conservando la misma proporción

de reforzamiento suministrada por las dos cargas en orden de 6 MPa. Al aumentar el contenido de NH a 25 phr y compararlo con la carga blanca de MA en igual proporción, se observa como el caso anterior un incremento en la resistencia a la tensión, siendo para este caso de órdenes de magnitud mayor ver Fig. 5.

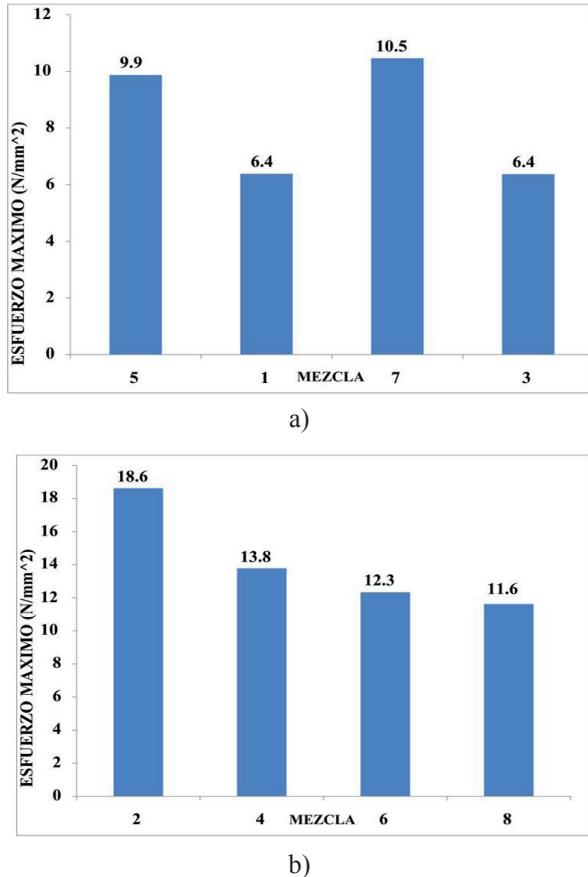


Figura 5. Resistencia a la tensión en compuestos a) con negro de humo y nanoalúmina, 5phr; b) con negro de humo y microalúmina, 25phr

Para este caso se puede asociar el aumento de la resistencia a la tensión, proporcionalmente con el incremento del área superficial (Ramorino et al, 2009). El efecto en el alargamiento en la rotura, bajo esfuerzos de tensión, causado por las cargas de NA y MA, en comparación con el NH, es similar por lo que se conservan las mismas proporciones de alargamiento en la rotura, como se observa en la Fig.6. El aumento de la presencia de cargas ya sea reforzante o semi reforzante, causa una disminución en el alargamiento en la rotura, debido al aumento de la rigidez. En estudios realizados por (Bhattacharya et al, 2010), se determinó el efecto de nano arcillas como cargas reforzantes diferentes concentraciones en un caucho natural entre el 1 y el 10

Juan Carlos Posada-Correa, Leyla Yamile Jaramillo-Zapata,
Luis Alberto García, Paola Andrea Villegas-Bolaños,
Carlos Andres Vargas-Isaza

%, obteniendo valores de la resistencia a la tensión del orden de 6 a 10 MPa, lo que refleja la efectividad de las cargas nano y microalúmina como carga reforzante. El aumento en los resultados de resistencia a la tensión se puede asociar a las interacciones interfaciales formadas entre la matriz y las cargas de nano y microalúmina, propiciando la transferencia de esfuerzo a través de la matriz. Este fenómeno posiblemente propicia la orientación de las cadenas del polímero facilitando la nucleación en presencia de deformación, (Javier et al, 2009).

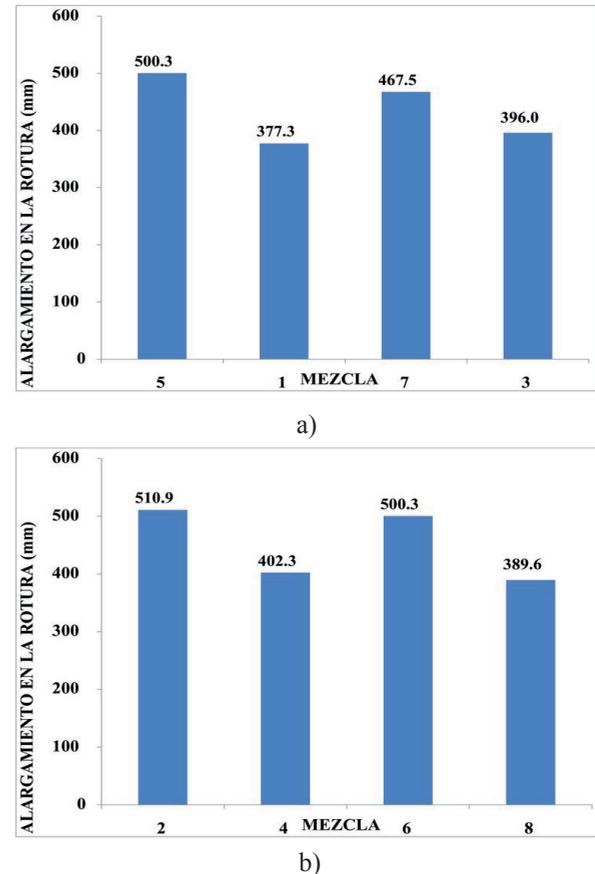


Figura 6. Alargamiento en la rotura para compuestos a) con negro de humo y nanoalúmina, 5phr; b) con negro de humo y microalúmina, 25phr

3.4 Morfología

Para determinar el grado de dispersión en porcentaje, se utilizó como referencia la norma ASTM D 2663, siguiendo el método visual, donde se categorizan las muestras de acuerdo con una escala de 1 a 5 según un estándar de fotografías dadas por la norma, una vez categorizadas se puede establecer el porcentaje de dispersión.

Para las diferentes muestras evaluadas, se pudo establecer la relación de escala a partir de la comparación de las fotografías Fig.7, con el estándar de la norma; la categoría y el grado de dispersión se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Porcentaje de dispersión de cargas

Mezcla	1	2	3	4	5	6	7	8
Categoría N	5	5	5	5	5	4	5	4
Dispersión (%)	99	99	99	99	99	96	99	96

A partir de estos resultados, se puede establecer que las mezclas de NRC y NRG con cargas de tamaño nanométrico, NH y NA, presenta un grado de dispersión del 99%, lo que soporta el incremento de las propiedades mecánicas; para las mezclas con cargas de tamaño de partícula micro, el grado de dispersión es de un 96 %, reflejado en menores incrementos de sus propiedades mecánicas.

Un mejoramiento en la dispersión puede otorgar un incremento en las propiedades mecánicas, que para este caso no evidencia aumento sustancial en el torque, presentando una diferencia entre el mayor y el menor valor de torque máximo de 0.7 Nm (ver Fig.3). El tipo de mezcla elongacional otorgado por el reómetro rotacional, suministra una incorporación física con la matriz en estado fundido, presentándose una interfaz de tipo mecánico.(Bitinis et, al, 2012; Bokobza et, al, 2005)

Según (Hernández et, al, 2012), la incorporación de nano partículas en la matriz polimérica no afecta la dinámica molecular de NR, mientras que la presencia de diferentes aditivos necesarios en la vulcanización ocasionan una desaceleración de los movimientos segmentarios y disminuyen ligeramente la escala de tiempo de la dinámica de la cadena de NR con nano compuestos. Estas propiedades funcionales hacen del nanocompuesto una clase prometedora de materiales avanzados (Kohjiya et, al, 2008).

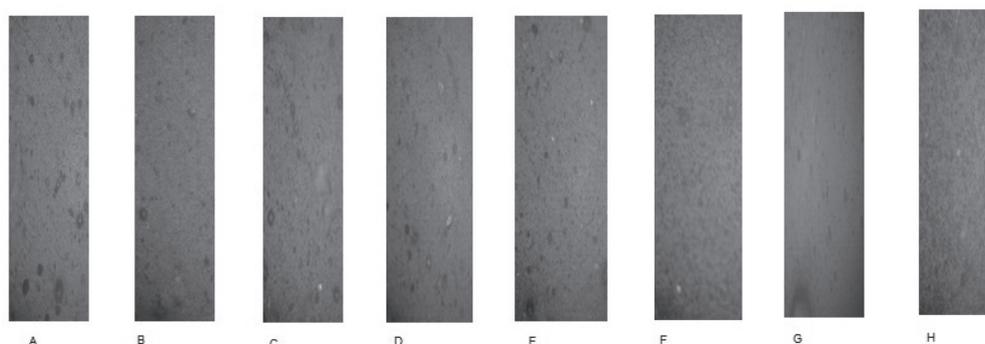


Figura 7. Dispersión de cargas en mezclas con caucho natural, a) 1, b) 2, c) 3, d) 4, e) 5, f) 6, g) 7, h) 8

4. CONCLUSIONES

Fue posible determinar que la adición de nanoalúmina en matrices de caucho natural presenta condiciones equiparables de reforzamiento con respecto al negro de humo de grado N550 de uso convencional, en cuanto a procesabilidad y propiedades mecánicas. Se determinó la relación existente entre el área superficial de las cargas de alúmina, tanto para tamaños de partícula nano y micrométricas, con las propiedades mecánicas y las condiciones de procesabilidad.

Como posible explicación de los resultados y apoyados en la literatura, se puede mencionar que la existencia de interacciones interfaciales fomenta la orientación de las

cadena poliméricas, propiciando así una cristalización temprana generando a su vez un incremento en el grado de cristalización del sistema. Este fenómeno se puede relacionar con el efecto causado por las cargas de nano y microalúmina en el caucho natural, al incrementar sustancialmente las propiedades mecánicas, equiparando en cierto grado el nivel de refuerzo que otorga NH comercial. Como trabajo complementario y futuras investigaciones se realizará una validación experimental de este fenómeno.

Estos resultados incentivan el inicio de la investigación de nuevos desarrollos y productos en caucho natural utilizando cargas blancas reforzantes.

5. REFERENCIAS

- ANSARIFAR, A., Shiah, S. F., & Bennett, M. (2006). Optimising the chemical bonding between silanised silica nanofiller and natural rubber and assessing its effects on the properties of the rubber. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 26(6), 454–463. doi:10.1016/j.ijadhadh.2005.06.008
- BHATTACHARYA, M; BHOWMICK, K. (2010). Analysis of wear characteristics of natural rubber nanocomposites. *Wear*, 269(1-2), 152–166. doi:10.1016/j.wear.2010.03.022
- BITINIS, N. et al., (2012). Physicochemical properties of organoclay filled polylactic acid/natural rubber blend bionanocomposites. *Composites Science and Technology*, 72(2), 305–313. doi:10.1016/j.compscitech.2011.11.018
- BOKOBZA, L; CHAUVIN, J.-P. (2005). Reinforcement of natural rubber: use of in situ generated silicas and nanofibres of sepiolite. *Polymer*, 46(12), 4144–4151. doi:10.1016/j.polymer.2005.02.048
- DE GREIFF, M; HERNANDEZ, A; CASTAÑO, N. (2001). *Diplomatura en tecnología del caucho*. Medellín, Colombia.
- FAN, Q. et al., (2014). Investigation of dynamic characteristics of nano-size calcium carbonate added in natural rubber vulcanizate. *Composites Part B: Engineering*, 60, 561–567. doi:10.1016/j.compositesb.2014.01.010
- FISCHER, H; (2003). Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications. *Materials Science and Engineering: C*, 23(6-8), 763–772. doi:10.1016/j.msec.2003.09.148
- GACITA, W., ALDO, A; ZHANG, J. (2005). Polymer nanocomposites: synthetic and natural fillers. *Ciencia Y Tecnología*, 7(3), 159–178.
- HAKIM, N; ISMAIL, H. (2008). The Comparison of Organoclay with Respect to Silica on Properties of Natural Rubber Nanocomposites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 28(12), 1417–1431. doi:10.1177/0731684408089504
- HERNÁNDEZ, M., Bernal, M. D. M., Verdejo, R. (2012). Overall performance of natural rubber/graphene nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 73, 40–46. doi:10.1016/j.compscitech.2012.08.012
- Juan Carlos Posada-Correa, Leyla Yamile Jaramillo-Zapata, Luis Alberto García, Paola Andrea Villegas-Bolaños, Carlos Andres Vargas-Isaza
- IDRUS, S; ISMAIL, H; PALANIANDY, S. (2011). Study of the effect of different shapes of ultrafine silica as fillers in natural rubber compounds. *Polymer Testing*, 30(2), 251–259. doi:10.1016/j.polymertesting.2010.10.002
- CARRETERO, J; VERDEJO, R; ARROYO, M M. Á. L. M. (2009). Nuevos avances en el desarrollo de nanocompuestos elastoméricos. *Latinoamericana de Metalurgia Y Materiales*, 1, 33–34.
- KOHJIYA, S; KATO, A; IKEDA, Y. (2008). Visualization of nanostructure of soft matter by 3D-TEM: Nanoparticles in a natural rubber matrix. *Progress in Polymer Science*, 33(10), 979–997. doi:10.1016/j.progpolymsci.2008.06.001
- KONAR, B; ROY, K; PARIYA, K. (2010). Study on the Effect of Nano and Active Particles of Alumina on Natural Rubber–Alumina Composites in the Presence of Epoxidized Natural Rubber as Compatibilizer. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 47(5), 416–422. doi:10.1080/10601321003659531
- MOHAMAD, N. et al., (2010). Correlation of Filler Loading and Silane Coupling Agent on the Physical Characteristics of Epoxidized Natural Rubber-Alumina Nanoparticles Composites. *Journal of Elastomers and Plastics*, 42(4), 331–346. doi:10.1177/0095244310368125
- MOHAMAD, N. et al., (2009). Epoxidised natural rubber-alumina nanoparticle composites: effect of filler loading on the tensile properties. *Solid State Science and Technology*, 17(2), 133–143.
- Nanocomposites a Global Market Report. (2012). Tomado de http://www.strategyr.com/Nanocomposites_Market_Report.asp
- PAUCA, A. et al., (2010). Síntesis y caracterización de alúmina nanométrica. *Boletín de Ciencias de La Tierra*, (28), 51–60.
- PFAENDNER, R. (2010). Nanocomposites: Industrial opportunity or challenge? *Polymer Degradation and Stability*, 95(3), 369–373. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2009.11.019
- POLYMER nanocomposites drive opportunities in the automotive sector. (2012). Retrieved from <http://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=23934.php>

RAMORINO, G., Bignotti, F., Pandini, S., & Riccò, T. (2009). Mechanical reinforcement in natural rubber/ organoclay nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 69(7-8), 1206–1211. doi:10.1016/j.compscitech.2009.02.023

RAMOS DEL VALLE, F; SANCHEZ, S. (2003). *Vulcanización y formulación de hules*. (G. noriega Editores, Ed.) (p. 148). México, DF.

RATTANASOM, N; PRASERTSRI, S. (2012). Mechanical properties, gas permeability and cut growth behaviour of natural rubber vulcanizates: Influence of clay types and clay/carbon black ratios. *Polymer Testing*, 31(5), 645–653. doi:10.1016/j.polymertesting.2012.04.001

REZENDE, A. (2010). Natural rubber-clay nanocomposites: Mechanical and structural properties. *Polymer*, 51(16), 3644–3652. doi:10.1016/j.polymer.2010.06.026

VILLEGAS, A. et al., (2007). Comparación de la resistencia a la flexión entre una matriz de alumina nanométrica reforzada con un material amorfo tipo LA2O3.AL2O3.3SiO2 con un producto dental de óxido de aluminio infiltrado. *Scientia et Technica*, XIII, 419–424.

VILLEGAS, P; TAYLOR, V; ARANGO, S. (2014). Caracterización biológica y mecánica de α - alumina nano y micrométrica como material potencial para reconstrucción de tejido óseo., 1–14.