



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**”DETERMINACIÓN DE LA RETARDANCIA
DE FUEGO DE MATERIALES
NANOCOMPUETOS TERMOFIJOS”**

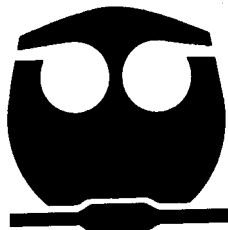
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A

OSMAR GABRIEL LEYVA LÓPEZ



MÉXICO D.F.

2007



Universidad Nacional
Autónoma de México



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: Prof. Marco Antonio Uresti Maldonado
Vocal: Profa. Mirna Rosa Estrada Yáñez
Secretario: Profa. Minerva Estela Téllez Ortiz
1er. Suplente: Prof. José Guadalupe Pérez Ramírez
2do. Suplente: Prof. Raúl Alejandro Valenzuela Monjaras

Sitio en donde se desarrolló el tema:
Instituto de Investigaciones en Materiales.
UNAM.

Dra. Mirna Rosa Estrada Yáñez.
Asesora.

Osmar Gabriel Leyva López.
Sustentante.

Agradecimientos

A mis padres:

Felipe Leyva Morán y Paula López Escamilla por creer y confiar siempre en mi, apoyándome en todas las decisiones que he tomado en la vida. Gracias por sus consejos, comprensión y amor. Me han dado la herencia más valiosa que pudiera recibir, una carrera profesional. Este trabajo también es de ustedes, los quiero y admiro mucho.

A mi hermana:

América Lizette Leyva López†, porque el tiempo que estuvimos juntos fuiste mi mejor amiga, siempre estarás presente en mis recuerdos, te quiero mucho.

A todos mis familiares:

Por su apoyo y motivación, pero sobre todo por la unidad que deseo permanezca por siempre.

A la Dra. Mirna Rosa Estrada Yáñez:

Por sus consejos y apoyo durante el proyecto de tesis, pero sobre todo por su amistad, pues he aprendido muchas cosas de usted y también he disfrutado los momentos fuera del instituto.

A mis amigos del laboratorio:

Enrique, Daniel, Leo, Lilian y Martín por el tiempo de convivencia dentro y fuera del laboratorio que fue muy placentero y divertido.

A mis compañeros y amigos de la Facultad:

Alma, Arturo, Aser, Daniel, Diana, Isaías, Karla, Mireille, Tania, Vero, Ximena y Yadira por el tiempo que compartimos durante la carrera y por su apoyo en los momentos difíciles.

A las ñoñas:

Chabela, Elda, Evelyn, Marcela y Rosaura, esperando mantener siempre nuestra amistad.

ÍNDICE

1. GLOSARIO DE ABREVIATURAS	¡Error! Marcador no definido.
2. INTRODUCCIÓN	¡Error! Marcador no definido.
3. ANTECEDENTES	¡Error! Marcador no definido.
3.1 Polímeros.....	¡Error! Marcador no definido.
3.2 Resina Poliéster Insaturada (UP)	¡Error! Marcador no definido.
3.2.1 Obtención de la Resina Poliéster Insaturada (UP)...	¡Error! Marcador no definido.
3.2.2 Reacción de Entrecruzamiento de UP	¡Error! Marcador no definido.
3.2.3 Usos: Paneles Decorativos	¡Error! Marcador no definido.
3.3 Nanocompuestos	¡Error! Marcador no definido.
3.3.1 El uso de la MMT como retardante al fuego.....	¡Error! Marcador no definido.
3.3.2 Mecanismo de acción de la MMT como FR	¡Error! Marcador no definido.
3.3.3 Arcilla MMT	¡Error! Marcador no definido.
3.4 Aditivos Retardantes de Fuego (FR).....	¡Error! Marcador no definido.
3.4.1 Tipos de Retardantes de Fuego	¡Error! Marcador no definido.
3.4.2 Mecanismo de Combustión	¡Error! Marcador no definido.
3.4.3 Mecanismos de Acción de los FR.	¡Error! Marcador no definido.
3.5 Técnicas de caracterización	¡Error! Marcador no definido.
3.5.1 Difracción de Rayos X.....	¡Error! Marcador no definido.
3.5.2 Microscopía Electrónica de Transmisión	¡Error! Marcador no definido.
3.5.3 Índice Límite de Oxígeno (LOI)	¡Error! Marcador no definido.
3.5.4 Cono calorimétrico usado en pruebas de inflamabilidad	¡Error! Marcador no definido.
4. PARTE EXPERIMENTAL	¡Error! Marcador no definido.
4.1 Material y Equipo	¡Error! Marcador no definido.
4.1.1 Reactivos (Datos reportados).....	¡Error! Marcador no definido.
4.1.2 Equipo de caracterización	¡Error! Marcador no definido.
4.2 Desarrollo Experimental.....	¡Error! Marcador no definido.
4.2.1 Reacción de intercambio iónico	¡Error! Marcador no definido.
4.2.2 Preparación de los nanocompuestos de UP-MMT-Cn ..	¡Error! Marcador no definido.
4.2.3 Determinación del LOI de UP-MMT-Cn....	¡Error! Marcador no definido.
4.2.4 Determinación de % Gel	¡Error! Marcador no definido.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	¡Error! Marcador no definido.
5.1 Difracción de Rayos X en la materia prima.....	¡Error! Marcador no definido.
5.2 Difracción de Rayos X de las organoarcillas...	¡Error! Marcador no definido.
5.3 Difracción de Rayos X de las mezclas UP-MMT-Cn.....	¡Error! Marcador no definido.
5.4 Índice Límite de Oxígeno de las probetas UP-MMT-Cn.	¡Error! Marcador no definido.
5.5 Determinación de % Gel.....	¡Error! Marcador no definido.
6. CONCLUSIONES	¡Error! Marcador no definido.
7. REFERENCIAS	¡Error! Marcador no definido.

1. GLOSARIO DE ABREVIATURAS

Abreviatura	Significado
AAC11	Ácido Aminoundecanoico
ASTM	Método de Prueba Estándar Americano
ATH	Alúmina Trihidratada
APP	Poli(fosfato de amonio)
C10	Decilamina
C12	Dodecilamina
C14	Tetradecilamina
C18	Octadecilamina
FR	Retardante de Fuego
HDT	Temperatura de Deflexión
LOI	Índice Límite de Oxígeno
MDH	Hidróxido de Magnesio
MMT	Arcilla Montmorilonita
MMT-AAC11	Organoarcilla Montmorilonato de Undecilamonio ácido
MMT-C10	Organoarcilla Montmorilonato de Decilamonio
MMT-C12	Organoarcilla Montmorilonato de Dodecilamonio
MMT-C14	Organoarcilla Montmorilonato de Tetradecilamonio
MMT-C18	Organoarcilla Montmorilonato de Octadecilamonio
MMT-Cn	Todas las organoarcillas
PA-6-MMT	Nanocompuesto Poli(amida6) y MMT
pcr	partes por cien de resina
PE	Poli(etileno)
PMMA	Poli(metilmetakrilato)
PP	Poli(propileno)
PVC	Poli(cloruro de vinilo)
RHR	Grado de Calor Liberado
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
UP	Resina Poliéster Insaturada
UP-MMT	Resina Poliéster Insaturada con arcilla Montmorilonita sódica
UP-MMT-AAC11	Resina Poliéster Insaturada con organoarcilla MMT-AAC11
UP-MMT-C10	Resina Poliéster Insaturada con organoarcilla MMT-C10
UP-MMT-C12	Resina Poliéster Insaturada con organoarcilla MMT-C12
UP-MMT-C14	Resina Poliéster Insaturada con organoarcilla MMT-C14
UP-MMT-C18	Resina Poliéster Insaturada con organoarcilla MMT-C18
UP-MMT-Cn	Resina Poliéster Insaturada con organoarcillas o MMT sódica
UPO	Resina Poliéster Insaturada Ortóftalica
XRD	Difracción de Rayos X

2. INTRODUCCIÓN

En la actualidad los plásticos son los materiales más usados. Se utilizan en la industria de la construcción, transporte, todo tipo de empaques, ropa, etc. Son productos muy versátiles sin embargo, una de sus deficiencias es su comportamiento frente al fuego.

En ciertos accidentes aéreos y automovilísticos, los pasajeros de los vehículos tienen mayor probabilidad de morir envenenados o asfixiados por los humos desprendidos de la combustión de los materiales plásticos, o de los aditivos que estos contienen que por el impacto del choque o el calor. Por lo anterior hay gran interés en buscar la manera de hacerlos ignífugos o de disminuir o eliminar los efectos nocivos ante un incendio.

El crecimiento de la demanda de seguridad en toda la industria de la construcción, del transporte, la ingeniería eléctrica/electrónica y la fabricación de muebles, ha generado la creación de normas más estrictas y motivado nuevos desarrollos en el sector de retardantes de fuego¹.

Los materiales nanocompuestos de polímeros han demostrado que tienen propiedades mecánicas, impermeabilidad a gases y estabilidad térmica² superiores a la resina virgen, con el uso de nanocompuestos de matriz polimérica es posible utilizarlos a 100 grados centígrados más que las condiciones de servicio normal como lo muestran las pruebas de temperatura de deflexión (HDT por sus siglas en inglés). También se ha detectado una disminución de la inflamabilidad del material de los materiales nanocompuestos.

Objetivos Generales: Estudiar los materiales nanocompuestos usando arcilla montmorilonita (MMT) y sus organoarcillas en la matriz de resina poliéster insaturada comercial (UP por sus siglas en inglés). Se busca un material mejor que el polímero virgen, que con cantidades de arcilla menores a 10 pcr (partes por cien de resina) se pueda retardar la combustión del material, extinguir el fuego, evitar goteo o evitar el desprendimiento de humo. Este aditivo es compatible con el ambiente.

Objetivos Particulares: Obtener un nanocompuesto exfoliado mediante el mezclado homogéneo de la resina UP con la arcilla, se espera un material nanocompuesto que presente características retardantes de fuego de las mencionadas en el párrafo anterior. Su efectividad será determinada con el índice límite de oxígeno (LOI).

¹ F Gao, Clay polymer composites: the story, materials today, 2004, pp 50-55.

² SS Ivanchev , AN Ozerin , Nanoestructuras en sistemas poliméricos, Polymer Science Series, 2006, pp 213-225.

3. ANTECEDENTES

3.1 Polímeros

El término polímero engloba una extensa variedad de materiales tanto naturales como sintéticos¹. Dentro de este término genérico se pueden incluir sustancias tan conocidas como la celulosa, el almidón, las proteínas, las pieles, la lana, el algodón, fibras sintéticas basadas en poliésteres y poliamidas, los popularmente conocidos como plásticos, los cauchos, las pinturas, los adhesivos, etc.

Una molécula de polímero esta formada por la unión, mediante enlaces covalentes, de entidades químicas más pequeñas denominadas monómeros. La formación del polímero a través del monómero se lleva a cabo mediante las reacciones de polimerización.

En muchas de las reacciones de polimerización, las unidades estructurales se colocan en forma de cadena totalmente lineal. Tal es el caso de polímeros como el polietileno, el polipropileno, el policloruro de vinilo, o el poliestireno. Los polímeros de estas características topológicas son materiales termoplásticos, esto es, reblandecen o funden por acción de calor, lo que permite darles forma mediante moldes, forma que posteriormente se estabiliza al enfriarlos, fabricando así multitud de objetos útiles. Además es posible volverlos a reblandecer y volverlos a moldear con formas diferentes. La popularidad de estos termoplásticos hizo que se vulgarizara el término plástico como vocablo genérico para describir a la mayoría de los polímeros.

Cuando ramas laterales unen diferentes cadenas principales de polímero, se comienza a generar una estructura en la que estas cadenas se unen entre sí, produciéndose polímeros entrecruzados. Cuando el entrecruzamiento alcanza gran extensión, en el sentido que una gran parte de las moléculas del sistema, hablamos de cadenas reticuladas, pudiéndose alcanzar en el límite una estructura tridimensional que engloba a todas ellas.

La diferencia experimental que se observa entre polímeros levemente entrecruzados y polímeros altamente entrecruzados, es que en presencia de un disolvente apropiado, los polímeros ligeramente entrecruzados logran disolverse, mientras que los polímeros con muchos entrecruzamientos no lo hacen, se observa un hinchamiento de los mismos como consecuencia de que el disolvente penetra entre las ramas de la macromolécula, pero no puede separarlas. El grado de entrecruzamiento confiere a los polímeros propiedades de gran importancia técnica, mecánica y de resistencia a los disolventes. Igualmente les confiere un comportamiento frente a la temperatura muy especial, en el sentido de que, a diferencia de los termoplásticos los polímeros entrecruzados no se reblandecen con el calor y seguir incrementándoles la temperatura sólo supondría su degradación. Aquí se tienen los elastómeros y los termofijos.

3.2 Resina Poliéster Insaturada (UP)

Las resinas poliéster insaturadas (UP) son las más utilizadas para la obtención de plásticos termofijos debido a su versatilidad, bajo costo y facilidad de uso. Un plástico termofijo suele ser una resina líquida “curada” por calor o por un agente químico.

A veces el término fibra de vidrio ha sido usado para referirse a plásticos de poliéster insaturado. Varias resinas se pueden mezclar con fibra de vidrio como agente de reforzamiento. El principal uso de la resina poliéster insaturado consiste en la fabricación de plásticos reforzados. La fibra de vidrio es el reforzamiento más común.

El crédito de la primera preparación de resinas poliéster (de tipo alquídica) es comúnmente atribuido a ambos el químico sueco Jons Jacobo Berzelius en 1847 y a Gay Lussac y Pelouze en 1833. Por 1930 la mayor parte del trabajo sobre poliésteres se dirigió a desarrollar y mejorar las aplicaciones de la pintura y el barniz. Carleton Ellis descubrió que las resinas poliéster insaturadas hechas mediante la reacción de glicoles con anhídrido maleico podían ser curadas a sólidos insolubles simplemente con la adición de un peróxido como catalizador. Él creó una patente de esta idea en 1936. En 1937 Carleton Ellis aumentó el interés del uso de la resina, pues encontró que combinando la resina poliéster insaturada alquídica con monómero reactivo como acetato de vinilo o estireno (los cuales hacen más fácil la adición del catalizador y la aplicación de la resina), el tiempo de entrecruzamiento y polimerización era reducido considerablemente. Ellis es considerado el padre de los poliésteres insaturados.

A escala industrial el uso de poliésteres insaturados se desarrolló rápidamente debido a la escasez en tiempo de guerra. Estructuras y partes de poliéster reforzado fueron ampliamente utilizados en la Segunda Guerra Mundial.

Actualmente las resinas de poliéster insaturadas se emplean en la construcción civil, para compuertas, puertas y ventanas, encofrado, vidrios, paneles decorativos, hormigón polimérico; en la náutica más del noventa por ciento de los barcos está construido con resinas poliéster reforzado y hoy en día se fabrican también unidades de guerra como por ejemplo los dragaminas y botes para el servicio guardacostas. En la industria de los transportes se fabrican con las resinas de poliéster reforzado partes de autobuses, furgones, máquinas agrícolas, roulotte, vagones de ferrocarril. Hay numerosos otros empleos que van desde los botones a los trineos, a los aislantes eléctricos².

Estas resinas son ampliamente usadas y reforzadas con fibra de vidrio para dar altas propiedades mecánicas (comparada con las no reforzadas) además de presentar facilidad de aplicación. Al igual que muchos otros polímeros las soluciones de resina poliéster son modificadas por la adición de cargas o aditivos para generar pastas con diversas propiedades.

La resina poliéster insaturada de tipo ortoftálica (UPO por sus siglas en inglés) es la más utilizada, su obtención puede observarse en la figura 1 y recibe el nombre de ortoftálica porque las cadenas unidas al grupo arilo se encuentran en posición *orto*, si se encuentra en posición *meta* se llama resina poliéster insaturada isoftálica, mientras que en posición *para* es llamada resina poliéster insaturada tereftálica.

Las características de entrecruzamiento pueden variar de lote a lote debido a la concentración del catalizador, inhibidor y promotores empleados o por un exceso de humedad en el ambiente. Los pigmentos y las cargas pueden acelerar o retardar el tiempo de entrecruzamiento.

La resina comercial tiene una estabilidad de 3 meses a partir de su fecha de producción. Debe ser almacenada en envases cerrados bajo techo a una temperatura no mayor de 25 °C. Pasado el tiempo de estabilidad de almacenaje garantizado se puede observar un incremento en el tiempo de gel del producto.

3.2.1 Obtención de la Resina Poliéster Insaturada (UP)

La resina poliéster insaturada (UP) se prepara generalmente a partir de la reacción de anhídridos insaturados (generalmente anhídrido maleico), anhídridos saturados y glicoles³.

Los anhídridos insaturados que se emplean son: anhídrido ftálico, anhídrido isoftálico, o ácido adípico, la elección depende de las propiedades requeridas en la resina curada. La porción de glicol es elegida de acuerdo a la aplicación final. Los más usados son, el polipropilenglicol, etilenglicol y neopentilglicol. La figura 1 muestra esquemáticamente la producción de un poliéster.

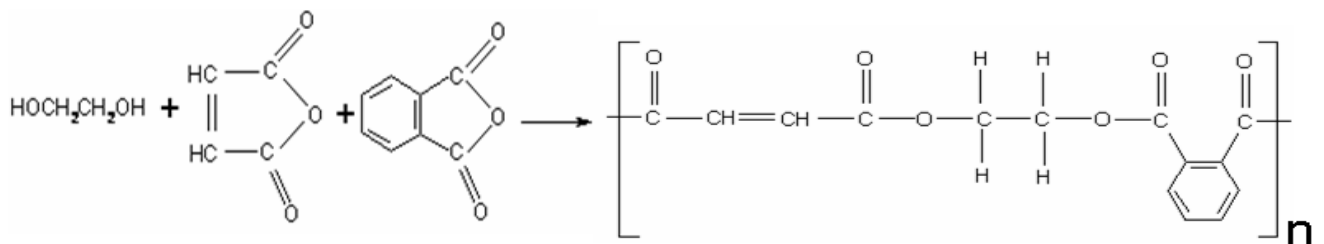


figura 1. Esquema representativo de la síntesis de un poliéster insaturado

La poliesterificación se lleva a cabo a elevadas temperaturas (superiores a los 180°C) y por largos periodos de tiempo (16 horas). El poliéster oligomérico resultante es entonces disuelto en una mezcla de monómero de estireno e inhibidor. Estas resinas se presentan como soluciones con un contenido de sólidos de 55 a 65%, disueltas generalmente en monómero de estireno que es el vehículo empleado para curar o entrecruzar la resina. El estireno es el monómero más usado debido a su baja viscosidad, buenas propiedades como disolvente, bajo costo y alta reactividad. Otros monómeros que pueden ser empleados son: viniltolueno, monómeros alilo, tales como dialilftalato y dialiltetrabromoftalato, ésteres acrílicos monofuncionales como metilmetacrilato, o materiales multifuncionales, como el trimetilopropanotriacrilato. El responsable de la más baja viscosidad del poliéster insaturado es el monómero y es el que determina los niveles de carga.

3.2.2 Reacción de Entrecruzamiento de UP

El curado de la resina poliéster insaturada es realizado usando un iniciador comúnmente el peróxido de metiletilcetona. El estireno polimeriza y conecta las dobles ligaduras sobre las cadenas del prepolímero UP (figura 2). La reacción entre estireno y UP es una copolimerización de entrecruzamiento y crecimiento de cadena vía radicales libres. Una característica importante de esta copolimerización es la formación de una estructura heterogénea a través de fuertes reacciones intramoleculares⁴. La cinética de curado de la UP es muy complejo debido a que muchos procesos reactivos ocurren simultáneamente, incluyendo la descomposición química del catalizador, liberando radicales libres que pueden reaccionar con el inhibidor, con el estireno, o con el poliéster⁵. A partir de este momento, las cadenas del polímero crecerán y se entrecruzarán unas con otras, de acuerdo con tres posibles procesos reactivos: copolimerización estireno-poliéster, homopolimerización de estireno y homopolimerización de poliéster.

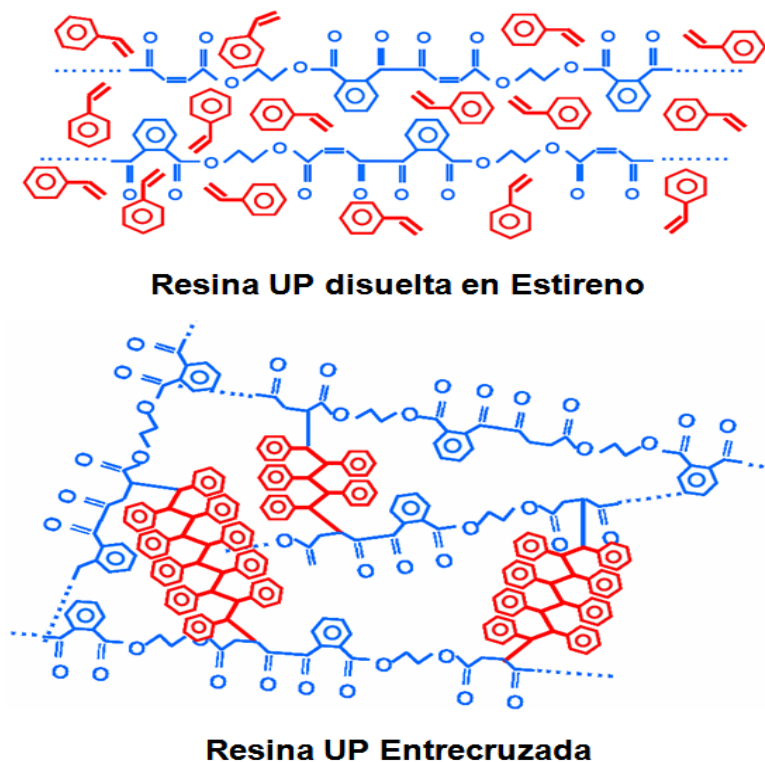


figura 2. Reacción de entrecruzamiento de la resina UP

El proceso de curado de la resina UP y estireno puede dividirse en 5 estados: inducción, formación de microgel, transición, macrogelación y post-gelación. La siguiente figura describe los primeros cuatro estados (figura 3).

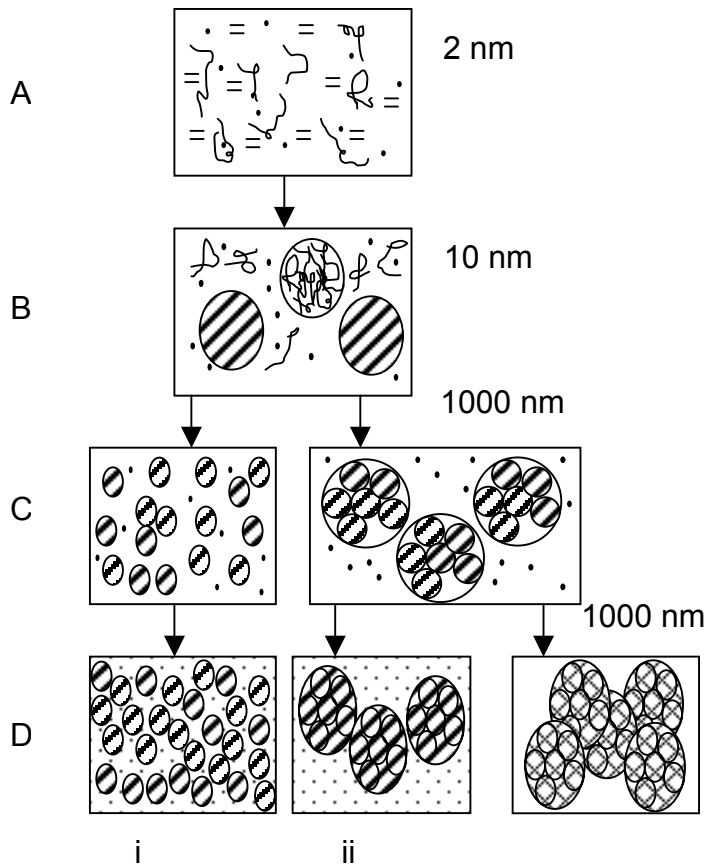


figura 3. Mecanismo de entrecruzamiento para resina UP: A) Inducción; B) Formación de microgel; C) Transición (con y sin fase de separación); D) Macrojelación (i y ii, entrecruzamiento químico; iii entrecruzamiento físico, fase de inversión).

Inducción: En el estado de inducción, los iniciadores reaccionan y atacan al monómero para formar radicales monoméricos. La reacción de propagación no ocurre entre radicales monoméricos y monómeros, probablemente debido al efecto de inhibición. Es decir el inhibidor consume los radicales generados por el iniciador.

Formación de microgel: Los radicales se enlazan con UP y estireno adyacentes para formar polímeros primarios (microgeles). La formación de radicales comienza a incrementarse gradualmente y alcanza un valor constante por la formación de radicales estables durante el estado de formación de microgel. La composición y formación de estos microgeles permanecen casi igual durante toda la etapa.

Transición: En el estado de transición, ocurren reacciones intermoleculares entre microgeles para formar racimos más grandes llamados "clusters". La fase de separación puede ocurrir en este estado debido a los cambios en la composición de la resina. Para sistemas de resina con fase de separación, la fase de separación comienza en este estado y termina en el punto de gel. Se forman dominios ricos en UP con tamaño aproximadamente de 2 μm . Cuando la reacción progresa, muchos dominios son formados y conectados con otros para formar una estructura continua. Sin embargo el tamaño del dominio continuará sin cambios. El tamaño y la estructura de los microgeles cambian después el inicio de la fase de separación. Solamente los clusters grandes del microgel se pueden encontrar en esta etapa y un importante grado de entrecruzamiento ocurre en los clusters.

Macrogelación: Conforme la polimerización progresa, más y más microgeles formados y la resina alcanzan el punto de gel. En el punto de gel una red de entrecruzamiento es formada a través de la reacción intermolecular entre microgeles, ya sea microgel clusters o dominios ricos de UP dispersado como se muestra en la figura 7 Di y ii es una reacción de entrecruzamiento químico. Para sistemas con una fuerte fase de separación y una interfase de reacción baja, la macrogelación puede ocurrir a través de la fase de inversión (entrecruzamiento físico) proceso que se muestra en la figura 4 Diii. Para que exista entrecruzamiento físico los clusters deben estar en contacto, algunos aditivos afectan el entrecruzamiento físico debido a su naturaleza fisicoquímica, disminuyendo el porcentaje de conversión.

Post-gelación: La concentración de radicales se incrementa hasta llegar a un valor constante en el inicio de la post-gelación entonces es nivelado gradualmente hasta el final de la reacción. La concentración final de radicales depende del porcentaje de entrecruzamiento de la resina. Los radicales estables del estireno aparecen durante esta etapa y dominan a la población de radicales al final de la reacción. La concentración de radicales de la resina curada disminuye alrededor de 5% después de un mes de almacenamiento para resinas UP sin fase de separación. Para resinas UP con fase de separación la disminución de concentración de radicales es de 20% aproximadamente. La mayor reacción exotérmica ocurre en este estado.

3.2.3 Usos: Paneles Decorativos

Los paneles decorativos de resina poliéster insaturada permiten la reproducción del aspecto de diferentes muros o elementos estructurales, de aspecto rústico o tradicional, producidos en formato estándar de 300x130 cm, por lo que su uso es apropiado para la decoración en sectores como el comercio, la restauración, y para la creación de ambientes en viviendas, etc. El bajo peso de este material frente al del elemento imitado, permite su utilización en rehabilitaciones en las cuales es importante limitar las cargas. Por su impermeabilidad, resistencia a los rayos ultravioleta y a cambios de temperatura, se puede utilizar en interiores y exteriores.

La instalación es fácil y rápida y se adapta a cualquier soporte. Se puede utilizar como encofrado para hormigón. Es un material totalmente recuperable.⁶

Tipos de muro reproducidos: Ladrillo, ladrillo y piedra de río, piedra tallada, piedra de río blanca, piedra de río y ladrillo, piedras grandes, pizarra, arenisca y pudinga.

Tipos de elementos estructurales reproducidos: Pilar de ladrillo, de piedra tallada; arco de ladrillo, de piedra sillar; bóveda de ladrillo, de piedra tallada, de piedra seca y de rasilla; capiteles.

El aplacado mediante paneles decorativos permite la reproducción de diferentes tipos de muros o elementos estructurales. Los paneles se fabrican en resina de poliéster ortoftálica insaturada y refuerzo de fibra de vidrio (Roving 2800). La resina de poliéster se entremezcla con la fibra de vidrio mediante proyección simultánea en un proceso semiautomático. Con esta tecnología encuadrada bajo el sector de los composites se obtienen unos paneles ligeros, de alta resistencia y rigidez⁷.

La capacidad de la resina para impregnar con facilidad las fibras de vidrio permite la obtención de materiales cuyas características mecánicas y ligereza son muy interesantes con relación a los materiales tradicionales, y han permitido el desarrollo de resinas poliéster insaturadas en muy numerosas aplicaciones.

Para mejorar las características retardantes de fuego se utiliza el relleno de alúmina trihidratada. Los estabilizadores de ultravioleta se incorporan a la resina en el momento de la fabricación y se aplica al material compuesto un revestimiento de superficie de gel coat con polvo de piedras naturales. La resina absorbe los óxidos de hierro naturales para dar color a los ladrillos o piedras. El color no se altera por la acción de los rayos ultravioleta.

Los paneles se caracterizan por su ligereza, lo cual aporta enormes ventajas tanto desde el punto de vista de economía y facilidad de transporte de la pieza hasta la obra, como del de economía y facilidad de montaje.

Por otra parte, los paneles decorativos presentan un excelente comportamiento ante la corrosión y ataque de agentes ambientales, lo cual supone una gran ventaja en aplicaciones costeras y marinas, siendo el mantenimiento prácticamente nulo. Los paneles son autolimpiables por la lluvia, por lo que son muy interesantes para elementos arquitectónicos exteriores como fachadas, cubiertas, elementos decorativos, etc.

Otra de sus peculiaridades es la de poseer elevadas propiedades mecánicas y, en particular, una excelente resistencia mecánica. Los paneles decorativos son laminados ensamblados con capas multidireccionales superpuestas de fibras, lo que aumenta sus propiedades mecánicas.

Los plásticos reforzados no presentan ningún tipo de interferencias a las ondas electromagnéticas y tienen un coeficiente de conductividad térmica muy bajo; por lo tanto, los polímeros reforzados con vidrio son buenos aislantes.

Asimismo, no conducen la electricidad. Se pueden hacer altamente resistentes al fuego, si hay una selección adecuada de resina y aditivos.

Los plásticos reforzados presentan absoluta libertad de formas y diseños, adaptables a formas tradicionales o imaginativas. Teniendo en cuenta su ligereza, economía de transporte y montaje, mantenimiento prácticamente nulo y la eliminación de la operación del pintado de la pieza, se puede afirmar en la gran mayoría de los casos, que el uso de estos materiales es altamente rentable.

Estas aplicaciones motivaron ensayar esta resina para la obtención de nanocompuestos y su característica de comportamiento frente al fuego.

3.3 Nanocompuestos⁸

La nanotecnología es la creación y utilización de materiales, instrumentos y sistemas a través del control de la materia en la escala nanométrica (1×10^{-9} m), que es simplemente un intervalo entre dimensiones micro y molecular. La esencia de la nanotecnología es la habilidad de trabajar a este nivel y generar nuevas estructuras con una nueva organización molecular. Estas nanoestructuras exhiben nuevas propiedades físicas, químicas y biológicas. Lo importante en la nanotecnología es aprender a explotar estas propiedades, así como emplear y manipular eficientemente estas estructuras.

Crear nuevos materiales nanoestructurados tiene un impacto significativo en sus propiedades al ser comparados con los materiales convencionales.

Los nanocompuestos son aquellos materiales que presentan una combinación de dos o más fases que contienen diferentes composiciones o estructuras, donde al menos una de las fases está en una de sus dimensiones en escala nanométrica y en concentraciones debajo de 10 pcr (partes por cien de resina). Los nanocompuestos nanométricos pueden ser subdivididos en nanopartículas, nanocapas, nanocúmulos etc. Los sistemas de los materiales nanocompuestos pueden ser unidimensionales, bidimensionales o tridimensionales y materiales amorfos, hechos a partir de distintos componentes trabajados a escala nanométrica.

Dependiendo de la naturaleza de la matriz, los nanocompuestos pueden ser clasificados dentro de tres grupos principales:

- Poliméricos
- Metálicos
- Cerámicos

Debido al tamaño tan pequeño de la unidad estructural (partícula o fase) y a la gran relación superficie-volumen, los materiales nanoestructurados presentan un comportamiento único comparado con los materiales a escala micrométrica.

Los nanocompuestos orgánicos-inorgánicos exhiben propiedades mecánicas superiores a otros materiales. El tamaño de las partículas inorgánicas puede ser controlado y las propiedades interfaciales pueden ser mejoradas provocando enlaces covalentes o interacciones entre las fases orgánica e inorgánica. Algunas nanopartículas han sido preparadas *in situ* durante el proceso, la técnica sol-gel ha sido aplicada para producir este tipo de nanocompuestos. Sin embargo, una ruta más atractiva de formación de nanocompuestos con nanopartículas es la intercalación en arcillas organofílicas.

Las arcillas también se usan como una alternativa de componentes inorgánicos para la construcción de nanocompuestos híbridos ya que poseen enlaces Si-O estables y relaciones de longitud-espesor muy altos. La superficie de sus láminas pueden ser modificada y su galería puede ser intercalada por polímeros. Esta es una de las tecnologías más comúnmente utilizadas por varios investigadores ya que los silicatos laminados, como las arcillas, son minerales con gran disponibilidad además de mostrar retardancia al fuego y al desgaste⁹.

El primer estudio sobre nanocompuestos de arcilla fue hecho por Okada¹⁰ quien dispersó por intercambio iónico montmorilonita como agente de refuerzo en policaprolactama. Vaia¹¹, estudió la cinética de la intercalación del polímero fundido y encontró el mecanismo por el cual las cadenas se difunden entre las galerías (espacio interlaminar) de las capas de silicato. Agag¹² estudió las propiedades térmicas y mecánicas de nanocompuestos de poliamida-arcilla. Fu y Qutubuddin¹³ estudió la exfoliación de las capas de montmorilonita organofílica en poliestireno. También se han estado realizando diversos estudios con polímeros termofijos. Lee y Jang¹⁴ reportaron la caracterización de un compuesto de resina epóxica y arcilla preparada por polimerización en emulsión. Kornmann¹⁵ estudió nanocompuestos basados en resina poliéster insaturada y arcilla montmorilonita modificada por un agente de acoplamiento de xileno.

Los silicatos que han sufrido intercambio iónico se dispersan fácilmente en matrices orgánicas y pueden formar nanocompuestos de dos tipos: estructuras intercaladas en las cuales la separación entre las capas de silicato se incrementa pero es relativamente constante y/o nanocompuestos exfoliados en los cuales láminas de silicato y apilamientos están dispersos al azar en todo el polímero. Si no se dispersan es el compuesto convencional, es decir, el que contiene arcilla en forma de tactoides que son capas o láminas aglomeradas de la arcilla, sin intercalación (figura 5)¹⁶.

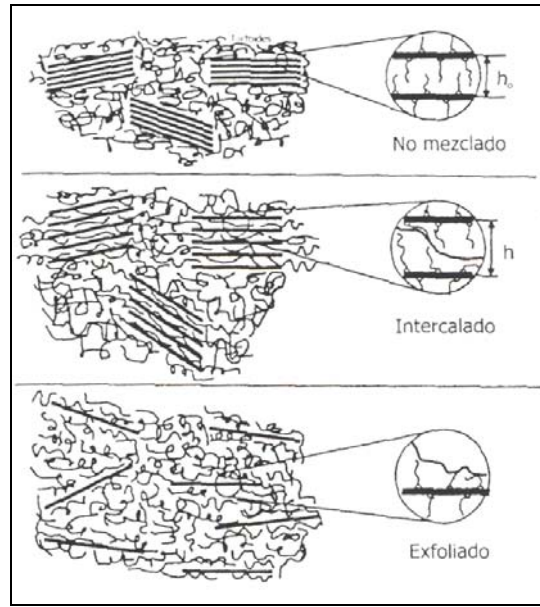


figura 5. Tipos de materiales nanocompuestos poliméricos¹⁷

El nanocompuesto exfoliado mejora las propiedades, debido a la dispersión homogénea de la arcilla y el área interfacial que se logra entre el polímero y la arcilla¹⁸. La exfoliación de las arcillas se ha producido por alguno de los siguientes procesos:

- Polimerización de un monómero en presencia de una arcilla modificada.
- Formulación de polímeros y condiciones de proceso en estado fundido con una arcilla modificada (proceso de extrusión).
- Suspensiones exfoliadas, seguido de su polimerización o formulación en fundido

La compatibilidad entre las capas de arcilla y la matriz polimérica puede alcanzarse a través de reacciones de intercambio iónico. Esto incrementa la organofiliidad de la superficie de la capa de la arcilla y mejora el mojado con la matriz polimérica, lo cual favorecerá la dispersión y exfoliación originando mejores propiedades en los materiales y en su procesamiento. La eficiencia del nanocompuesto está basada en la uniformidad de la dispersión de las placas a través de la matriz.

3.3.1 El uso de la MMT como retardante al fuego

Como se mencionó anteriormente el procesamiento de la resina UP es mediante una polimerización vía radicales libres entre un prepolímero (oligómero) que contiene grupos insaturados y estireno. El estireno sirve como disolvente del prepolímero y también como agente de entrecruzamiento. Los poliésteres insaturados son muy populares por su bajo costo, fácil procesamiento, baja densidad y buena resistencia a la corrosión; sin embargo son polímeros combustibles (grado 2). Las sustancias en este grado de clasificación no forman atmósferas peligrosas con el aire bajo condiciones normales, pero bajo temperaturas elevadas (815.5 °C) o bajo calentamiento moderado, pueden liberar gases en cantidades suficientes para producir atmósferas peligrosas con el aire. Los productos generados por la pirolisis de la resina¹⁹ fueron estudiados por Y Shih, Y Wang, R Jeng, K Wei, mediante un pirolizador que elevó la temperatura a 550°C (PY por sus siglas en inglés) y un cromatógrafo de gases (GC) equipado con un detector selectivo de masa (MSD). Se determinó que el estireno y el anhídrido ftálico son los principales productos de la pirolisis. De estos dos compuestos orgánicos el anhídrido ftálico es el que ocasiona más daños a la salud (grado 3)²⁰ pues es muy irritante, con efectos reversibles en piel o córnea (opacidad) que persisten más de 7 días. Pero el monómero de estireno tiene mayor grado de inflamabilidad (grado 3), además de ser más reactivo que el otro (grado 2).

En los últimos años la investigación para encontrar mejores aditivos retardantes de fuego en resinas UP se ha enfocado desarrollar sustancias no contaminantes y no tóxicas (libres de halógenos, de antimonio etc.). Los aditivos halogenados durante la combustión generan gases que pueden ser nocivos para el ser humano. En 1999 S. Hörold²¹ utilizó polifosfato de amonio (APP) y fósforo rojo (P) como retardantes de fuego. Encontró que en combinación con el hidróxido de aluminio se obtenía un buen retardante y se reducía considerablemente la concentración

de cargas. Requiriéndose sólo 50 pcr ó 70 pcr en lugar de 150 pcr y 250 pcr de cuando se adiciona solamente hidróxido de aluminio.

En ese mismo año A. D. La Rosa, et al²² realizaron el estudio del trióxido de antimonio (Sb_2O_3), la alúmina trihidratada (ATH) y fósforo rojo (P), así como combinaciones de estos 3 retardantes de fuego con el objetivo de saber cuál de ellos funcionaba mejor y si la combinación de estos resultaba más efectiva. Utilizaron la técnica de LOI para determinarlo, obtuvieron un valor de LOI = 26.4% para fósforo rojo a una concentración de 15.4 pcr. La combinación que resultó mejor fue de P y ATH porque da una buena intumescencia con un LOI=25% a una concentración de 14.3 pcr. Concluyeron que era mejor utilizar únicamente fósforo como retardante de fuego, porque adicional a un alto LOI durante la combustión del polímero hay la formación de una capa de carbono que incrementa la retardancia de fuego.

También se ha estudiado la preparación de nanocompuestos polímero-arcilla con el fin de mejorar sus propiedades mecánicas usando como matriz a la resina poliéster insaturada y como aditivo arcilla montmorilonita. En las primeras investigaciones se usaron altas concentraciones (mayores a 10 pcr) y no consiguieron la exfoliación de la arcilla. Posteriormente trabajaron con menores concentraciones. H N Dhakal y colaboradores²³ utilizaron la nanoidentación para medir la dureza de la resina UP virgen y del nanocompuesto UP-MMT. Los resultados mostraron que el nanocompuesto mejoraba (aproximadamente 29%) sus propiedades mecánicas incrementando de 301 a 387 MPa con la introducción de tan sólo 1% de arcilla. El módulo de elasticidad se incrementó de 5393 MPa hasta 6646 MPa (23% de incremento) con 5% de arcilla. La dispersión homogénea de la arcilla es crucial en la mejoría de las propiedades mecánicas de los nanocompuestos.

P J Schubel y colaboradores²⁴ estudiaron la influencia de arcillas con fibra de vidrio en la resina UP como agentes de reforzamiento, (generalmente se utiliza fibra de vidrio con CaCO_3). Realizaron la polimerización in situ utilizando concentraciones de arcilla MMT de 1 pcr a 10 pcr, consiguiendo la exfoliación a las concentraciones de 4 pcr y 1 pcr. El nanocompuesto exfoliado óptimo fue el que contenía 4% de arcilla MMT, pues mejoró el esfuerzo a la tensión en un 53 % y el módulo de Young en 108%, siendo considerablemente mejor que el uso de carbonato de calcio a las mismas concentraciones.

En 2006, S. Nazaré²⁵ y colaboradores hicieron la determinación de retardancia de fuego de la resina UP con dos tipos de aditivos, arcilla modificada y APP. Utilizaron concentraciones de 5 pcr a 10 pcr de arcilla. Consiguieron la exfoliación con algunas concentraciones verificadas por XRD. Los estudios con el cono calorimétrico muestran que hay disminución de calor liberado durante la combustión de la resina UP que contiene los dos tipos de aditivos en la misma matriz. El mejor material contenía 5 % de arcilla intercalada y 20% de APP. La exfoliación de la arcilla en la matriz no presentó la mejor resistencia a la combustión. Además observaron que al aumentar la concentración de arcilla la reacción de entrecruzamiento disminuye considerablemente. Consideran que hay interacción de las arcillas dispersadas y la red reticulada, posiblemente obstruyendo los sitios de entrecruzamiento y reduciendo el grado de curado de los mismos.

3.3.2 Mecanismo de acción de la MMT como FR

Gilman propuso el siguiente mecanismo para explicar como es que la estructura cristalina de la MMT interacciona con la matriz polimérica durante el inicio de una combustión para inhibirla.

“La estructura nanocompuesta aparentemente empieza a colapsarse durante la combustión. La estructura de multicapas carbón-silicatos se alza sobre las cadenas carbonizadas para formar una estructura de refuerzo. Esta cadena de silicatos y polímero carbonizado actúa como un excelente aislante o barrera de transporte de masa”²⁶

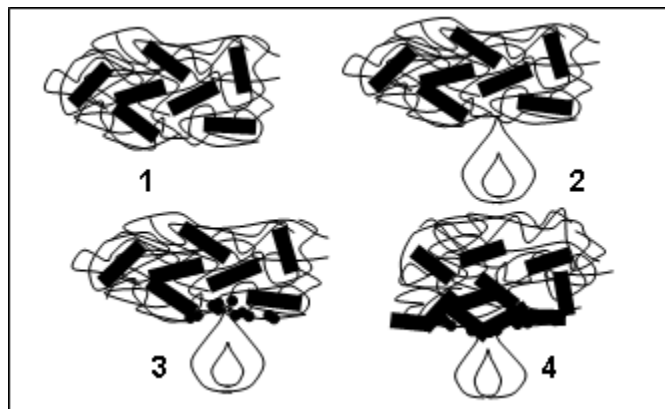


figura 6. Esquema del mecanismo de Gilman

Etapa 1: Las láminas de la MMT se encuentran exfoliadas dentro de la matriz polimérica.

Etapa 2: La fuente de ignición es acercada al nanocompuesto, la pirolisis comienza.

Etapa 3: Las cadenas de la matriz polimérica empiezan a romperse. Debido a que las láminas de Silicatos de la MMT se encuentran recargadas sobre las cadenas de la matriz polimérica, cuando empieza la pirolisis las láminas se colapsan.

Etapa 4: Las láminas derrumbadas de silicatos forman una barrera que no permite ni la entrada ni la salida de materia y energía. El polímero carbonizado también forma parte de la barrera que impide la combustión

3.3.3 Arcilla MMT

La montmorilonita (MMT) es una arcilla del grupo de los filosilicatos (del gr. filos = hoja) lo que indica que su morfología es en forma de láminas u hojas²⁷. La fórmula química de la MMT es $(\text{Mg},\text{Ca})\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3\text{Si}_5\text{O}_{10}n\text{H}_2\text{O}$ su red cristalina consiste en láminas de 1nm de espesor, las láminas se organizan paralelamente para formar paquetes con un espacio regular entre ellas, llamado espacio interlamina o galería. La MMT es trilaminar, esta constituida por una lámina de tetraedros seguida por una de octaedros, seguida por una de tetraedros (T: O: T)

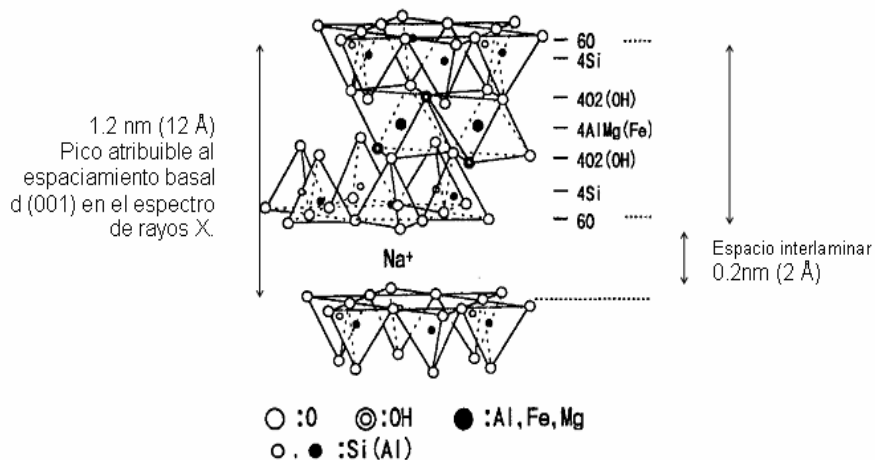


figura 7 Representación estructural de la montmorilonita²¹

La estabilidad de la montmorilonita está muy relacionada al tamaño del ión que llena el espacio dejado por el apilamiento de los oxígenos en la red cristalina. Su extremadamente pequeño tamaño de partícula inferior a 2 μm . Las sustituciones isomórficas, que dan lugar a la aparición de carga en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlamina.

La montmorilonita tiene la capacidad de intercambiar iones, además de alojar moléculas en el interior de su espacio interlamina. La superficie de las láminas presenta una actividad química considerable. Los cambios físicos, por ejemplo el hinchamiento, son reversibles.

La propiedad conocida como capacidad de intercambio iónico de la montmorilonita, consiste en que entran en el espacio interlaminar cationes con estado variable de hidratación, que pueden ser intercambiados fácilmente mediante el contacto de la arcilla MMT con una solución saturada en otros cationes, esta propiedad es muy importante en este proyecto. Las moléculas orgánicas se acomodan entre las láminas de la arcilla produciendo un efecto de expansión que varía según el tamaño de la cadena orgánica (número de átomos de carbono), así como de la carga eléctrica de las láminas.

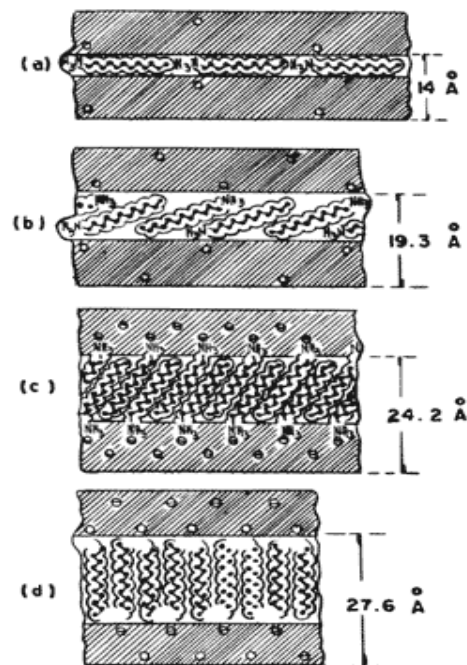


figura 9. Arcillas químicamente modificadas

Si la carga es baja la molécula orgánica se acomoda con sus partes planas dispuestas paralelamente a las láminas de la estructura, mientras que si se incrementa la densidad de carga entonces la cadena comienza a levantarse incrementando el espacio interlaminar.

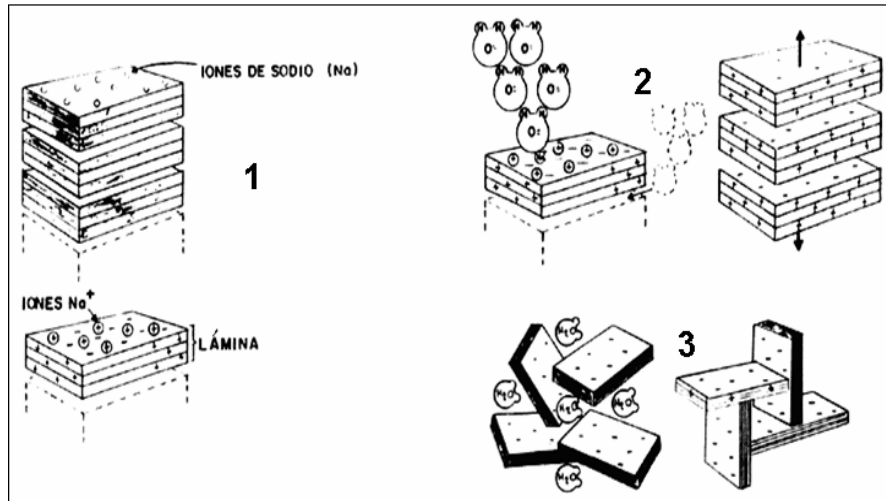


figura 8. Interacción de la MMT con el Agua

Etapas secuenciales en la interacción del agua en la arcilla.

1: La arcilla se encuentra en un estado deshidratado, con algunos iones de sodio (Na^+), potasio (K^+) o tal vez calcio (Ca^{2+}) en el espacio interlaminar.

2: Las moléculas de agua son atraídas hacia las superficies planas debido a la presencia de los iones sodio cargados positivamente. En este estado, las moléculas de agua se hacen más polares, atrayendo a otras de su especie. Las moléculas de agua continúan llenando el espacio interlaminar, neutralizando parcialmente las superficies expuestas y manteniendo las láminas apartadas unas de otras.

3: El equilibrio de la hidratación es alcanzado cuando termina la mezcla de la arcilla con el agua, dando como resultado una estructura interna hidratada que hace coincidir los bordes cargados positivamente con las caras planas cargadas negativamente, de modo que se forma una estructura de castillo de naipes, por lo que las moléculas de agua entran y salen libremente. Este castillo puede derrumbarse mediante una agitación vigorosa de la suspensión, pero tiende a formarse de nuevo si la agitación termina, esto es, si el medio queda libre de esfuerzos mecánicos. Este último efecto se debe a que las láminas mantienen la fuerte carga electrostática que las atrae.

3.4 Aditivos Retardantes de Fuego (FR)

La aplicación industrial de polímeros no hubiera sido posible sin una gama amplia de aditivos. Sin estos aditivos algunos polímeros podrían perder fuerza de impacto, no tener color o perderlo, convertirse en estáticamente cargados, tener baja estabilidad térmica, etc. Los aditivos no sólo ayudan a superar estas y otras limitaciones sino también pueden mejorar las propiedades del producto final, tal es el caso de los aditivos retardantes de fuego, los cuales son utilizados para impartir una mayor resistencia a la combustión. Actualmente los retardantes de fuego son considerados como los compuestos o mezclas de compuestos que modifican las reacciones de pirolisis retrasándolas o inhibiéndolas.

Los aditivos son compuestos inorgánicos y orgánicos que, incorporados a los plásticos antes, o durante su transformación, modifican sus propiedades.

Un aditivo debe cumplir con los siguientes requisitos:

- 1) Fácil de dispersar en el polímero
- 2) Mejorar las propiedades del producto
- 3) No ser tóxico
- 4) No desarrollar efectos secundarios

Los aditivos se comercializan en diferentes presentaciones, como líquidos, polvos, pastas y masterbatch.

Un retardante de fuego es un compuesto aditivo que se agrega a los polímeros para aumentar su resistencia a la combustión. Sin la ayuda de los aditivos retardantes de fuego, la mayoría de los polímeros serían vetados para su uso en muchos ámbitos de aplicación. La demanda de retardantes de fuego ha cambiado considerablemente en los últimos años, son una parte importante de protección ignífuga; no sólo minimizan el riesgo de que un incendio comience, sino también de que se expanda. Esta función incrementa el tiempo para escapar de un

incendio y al mismo tiempo protege a las personas, características y medio ambiente.

Los retardantes de fuego modernos, no deben ser tóxicos para los seres humanos, animales o plantas. No deben dispersarse, por ejemplo, no deberían salir desde el producto acabado mediante evaporación. Esto se consigue utilizando retardantes que reaccionan junto al polímero.

Además, los retardantes de fuego modernos no deben desprender gases tóxicos o corrosivos adicionales durante el fuego. No deben influenciar negativamente en las propiedades mecánicas y de reciclaje de los productos. Deben ser compatibles con el medio ambiente, es decir, neutrales o biodegradables.

Cuando se utilizan plásticos en el ámbito del sector de transporte o de la construcción, están sujetos a normas de seguridad especialmente exigentes. Precisamente en estos sectores se utilizan con cada vez mayor frecuencia materiales compuestos de resinas termofijas y materiales de refuerzo. Este material es tan popular sobre todo porque presenta la solidez y la rigidez del acero, pero pesa entre cinco y seis veces menos²⁸.

Su reducido peso junto con sus sobresalientes propiedades mecánicas y físicas hace de los compuestos un material idóneo para todos los usos en los que los materiales han de cumplir requisitos muy exigentes. Sin embargo, al mismo tiempo, este perfil de propiedades no ha de verse afectado negativamente por la adición de la protección ignífuga obligatoria imperativamente. Elevados grados de carga provocan una estabilidad mecánica deficiente.

Entre los sistemas de protección ignífuga convencionales nos encontramos con los aditivos ignífugos minerales, como la alúmina trihidratada (ATH). En caso de incendio, el agua, originariamente incorporada como hidrato es liberada. Esta reacción tiene como consecuencia, por una parte, un efecto refrigerante y, por otra, que los gases generados por el incendio son diluidos por el agua. Sin

embargo, debido a las estrictas normativas en los sectores de la construcción y el transporte son necesarios elevados grados de carga. Esto puede suponer hasta 250 pcr. Como consecuencia directa, la viscosidad aumenta durante el procesado y el componente incrementa considerablemente su peso. A esto hay que añadir que las fibras con efecto reforzador sólo pueden ser incorporadas de forma limitada, ya que, en caso contrario, se pierde la estabilidad mecánica necesaria.

Por lo anteriormente expuesto, se han desarrollado aditivos capaces de retardar la combustión de los plásticos, además en este sentido existen varias regulaciones internacionales que exigen plásticos con retardantes de fuego, los cuales cumplen con las siguientes funciones:

- Poco consumo del material al quemarse
- Extinguir el fuego
- Evitar goteo
- Evitar el humo

3.4.1 Tipos de Retardantes de Fuego

Bromados

Los retardantes de fuego bromados fueron la clase de retardantes de fuego más usados, sin embargo al quemarse forman sustancias tóxicas que si bien retardan al fuego, dañan al ambiente. Esta familia de retardantes de fuego es muy versátil y proporciona el mejor balance entre rendimiento, propiedades mecánicas, capacidad de procesamiento y costo en uso.

Fósforo orgánico

Una de las clases importantes de retardantes de fuego para termoplásticos y espumas de poliuretano es el de los compuestos orgánicos de fósforo (comúnmente fosfatos y fosfonatos). Éstos pueden también incluir compuestos fósforo-halógeno y mezclas de fósforo con retardantes de fuego halogenados (comúnmente retardantes de fuego bromados).

Base Melamina

Los retardantes de fuego basados en melamina representan un segmento pequeño pero de rápido crecimiento en el mercado de retardantes de fuego.

En esta familia de retardantes de fuego no halogenados, tres grupos químicos pueden ser distinguidos, melamina pura, derivados de melamina. Sales con ácidos orgánicos e inorgánicos tales como ácido bórico, ácido cianúrico, ácido fosfórico o ácido piro/polifosfórico. El último encontrando solamente uso experimental en esta etapa.

Los retardantes de fuego basado en melamina muestran excelentes propiedades de retardancia al fuego y versatilidad en su uso por su capacidad a emplear varias formas de acción de retardancia al fuego.

Hidróxidos metálicos

Los hidróxidos metálicos son la familia de retardantes de fuego libres de halógeno más comúnmente usada. Estos compuestos minerales son usados en poliolefinas, PVC, cauchos, termofijos y pueden ser también usados en algunos polímeros de ingeniería (como poliamida). El ATH es seleccionado cuando el proceso es a una temperatura menor a 200, cuando la temperatura excede los 200 es requerido el hidróxido de magnesio (MDH).

Polifosfato de Amonio

El polifosfato de amonio (APP) y los sistemas basados en APP son retardantes de fuego libres de halógeno muy eficientes usados principalmente en poliolefinas (PE, PP), resinas termofijas como resinas epoxi, poliuretano, resinas poliéster insaturado fenólicas y otras. El APP no es tóxico, es un material compatible con el medio ambiente y no genera cantidades adicionales de humo debido al mecanismo único de intumescencia.

Comparado a los otros sistemas libres de halógeno, el APP requiere cargamentos más bajos. En formulaciones con termoplásticos el APP presenta buena procesabilidad, buena retención de propiedades mecánicas y buenas propiedades eléctricas.

Borato de Zinc

El Borato de Zinc es un retardante de fuego en base Boro con una composición química de $xZnOyB_2O_3zH_2O$. El Borato de Zinc puede ser utilizado como retardante de fuego en PVC, Poliolefinas, Elastómeros y Resinas Epoxi. En los sistemas que contienen Halógenos es usado en conjunto con óxido de antimonio, mientras que en los sistemas libres de halógeno, es usado con alúmina trihidratada, hidróxido de magnesio, o fósforo rojo. En algunas aplicaciones particulares puede ser utilizado solo.

3.4.2 Mecanismo de Combustión

Para entender el funcionamiento de los retardantes de fuego, es necesario comprender primero, la causa de la combustión. Para ello se muestra un esquema donde se encuentran los elementos necesarios para que los materiales se incendien, eliminar uno o varios de estos inciden directamente en el desarrollo del fenómeno. El fuego es causado por 4 elementos: fuente de ignición, combustible, agente oxidante y la reacción en cadena.

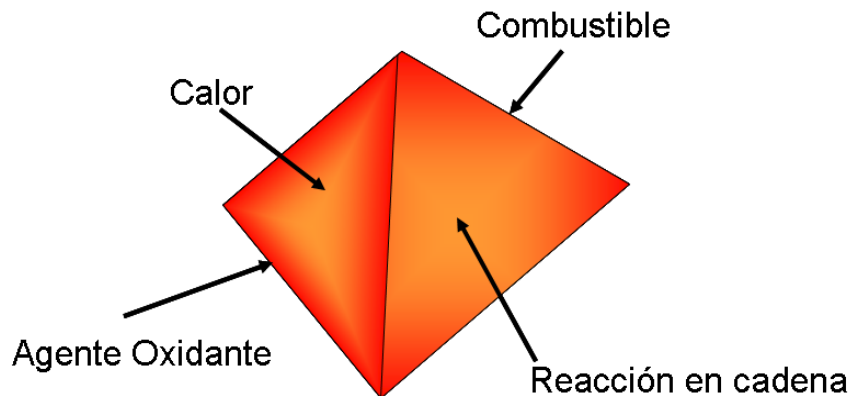


figura 10. Tetraedro del fuego

Combustible

Cualquier sustancia que puede experimentar combustión. La mayoría de los combustibles son orgánicos.

Sustancias Combustibles²⁹: son aquellas sustancias que deben ser precalentadas moderadamente o expuestas a temperaturas relativamente altas, antes de que pueda ocurrir la ignición. Las sustancias en este grado de clasificación no forman atmósferas peligrosas con el aire bajo condiciones normales, pero bajo temperaturas elevadas o bajo calentamiento moderado, podrían liberar vapor en cantidades suficientes para producir atmósferas peligrosas con el aire, estas incluyen:

Sólidos en forma de fibras que se queman con facilidad y crean peligro de fuego, como el algodón, henequén y cáñamo.

Sólidos que se quemarán en el aire cuando se expongan a una temperatura de 815.5 °C por un periodo de 5 minutos o menos como plásticos, madera, etc.

Sólidos en forma de polvo que se queman con facilidad, pero que generalmente no forman atmósferas explosivas con el aire como el hidruro de litio e hidruro de aluminio.

Líquidos que tienen un punto de ignición igual o mayor que 37.8 °C pudiendo estar en solución acuosa o dispersos en agua, algunos ejemplos son la glicerina, grasas, aceites, ácido benzoico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, en general la mayoría de las sustancias combustibles ordinarias.

Sustancias Inflamables: Sustancias que vaporizan rápida o completamente a presión atmosférica y a temperatura ambiente o que se dispersan con facilidad en el aire y que arden fácilmente estas incluyen:

Sólidos que se queman con extrema rapidez porque usualmente contienen oxígeno (peróxidos), que arden cuando se exponen al aire (metales pirofóricos), o que de acuerdo a su forma física o a las condiciones ambientales pueden formar mezclas explosivas con el aire (metales alcalinos).

Líquidos que tienen un punto de ignición por debajo de 22.8 °C y un punto de ebullición igual o mayor que 37.8 °C, y aquellos líquidos que tienen un punto de ignición igual o mayor que 22.8 °C y un punto de ebullición por debajo de 37.8 °C, por ejemplo acetona, etanol, hexano, éter, tolueno, pentano, estireno.

Gases inflamables son aquellos que son líquidos mientras están bajo presión, y que tienen un punto ignición por debajo de 22.8 °C y un punto de ebullición por debajo de 37.8 °C como acetileno, propano, monóxido de carbono, hidrógeno, óxido de etileno.

Agente oxidante

En la mayoría de los casos el agente oxidante o comburente es el oxígeno de la atmósfera de la tierra. Se pueden producir incendios en ausencia del oxígeno atmosférico si los combustibles se mezclan con oxidantes químicos fuertes por ejemplo:

Oxidantes sólidos: percloratos metálicos, peróxidos metálicos, nitrato de amonio, nitrito de amonio.

Oxidantes líquidos: peróxido de hidrógeno, ácido nítrico, ácido perclórico, bromo.

Oxidantes gaseosos: oxígeno, flúor, óxido nitroso, difluoruro de oxígeno, ozono.

Fuente de Ignición

Además del calor otras fuentes de ignición son chispas, flamas, electricidad estática, equipo eléctrico, cigarros, focos de luz no ahorradores de energía, calentadores, parrillas, descargas eléctricas, superficies catalíticas, láseres, autocalentamiento.

Reacción en cadena o reacción auto-mantenida

Se produce cuando el mucho calor procedente de una reacción exotérmica es radiado otra vez hacia el combustible. La reacción en cadena, interviene de manera decisiva en el incendio. Si se interrumpe la transmisión de calor de unas partículas a otras del combustible (desarrollada por la reacción en cadena), no será posible la continuación del incendio. Este tipo de fuego genera lo que se suele llamar una combustión con llama.

3.4.3 Mecanismos de Acción de los FR³⁰.

Se han hecho diversas propuestas de los mecanismos que inhiben la combustión, esta depende del tipo de polímero y del tipo de aditivo que tenga. Aquí está una de muchas clasificaciones el mecanismo por efecto físico y por efecto químico.

Efecto químico: El aditivo se degrada durante la combustión generando vapores que detienen el mecanismo de combustión, entonces se detiene el desprendimiento de calor que genera la flama. Por lo tanto el plástico se enfría mientras se detiene el flujo de gases combustibles, los radicales altamente reactivos H y OH se unen con otros radicales, resultado de la degradación del aditivo. También se puede degradar el polímero anticipadamente para disminuir el efecto que tendrá la flama sobre él. Un ejemplo de polímero que se autoextingue de esta forma es el PVC, al degradarse durante la combustión genera radicales Cl* y libera HCl (g), este gas disuelve al O₂ que se encuentra en la atmósfera y de esta forma elimina a uno de los 4 elementos para que se lleve acabo la combustión.

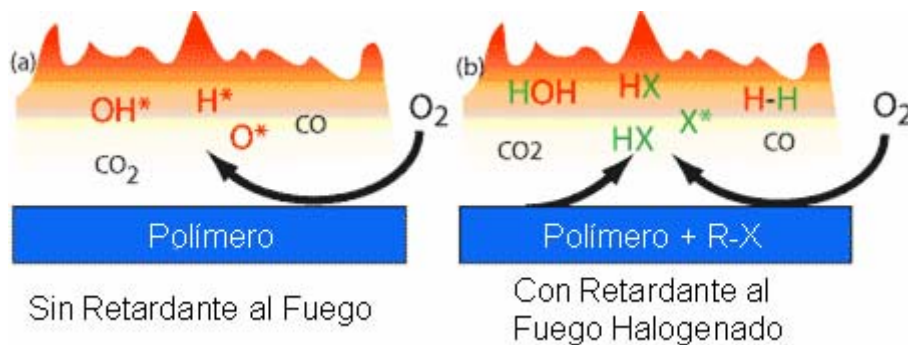


figura 11

Sistemas Intumescentes: Los retardantes de fuego que trabajan de este modo, deshidratan al material carbonizándolo superficialmente, la intumescencia (figura 11) es un caso especial donde se disminuye la cantidad de combustible y aumenta la capa carbónica en vez de formar gas inflamable.

La capa se comporta como una barrera que aísla el gas inflamable y el plástico fundido de la flama, además funciona como un escudo protegiendo del fuego al plástico que aún no se quema.

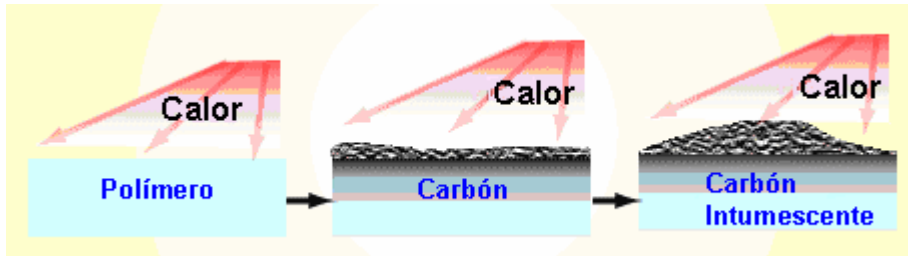


figura 12

Efecto físico: los aditivos forman un escudo de baja conductividad térmica (crean una barrera vítrea protectora) reduciendo la transferencia de calor de la fuente de calor al material. De esta forma se detiene la degradación del material al evitarse su transformación en combustible que alimenta al fuego.

Por otro lado, la degradación del retardante de fuego incide en la energía requerida para la combustión del plástico, el aditivo es endotérmico en condiciones de fuego, es decir, absorbe calor, lo cuál enfría al plástico por debajo de la temperatura requerida para seguir quemándolo, este es un efecto de enfriamiento mediante el cual trabaja el hidróxido de aluminio, a elevadas temperaturas ocurre una reacción endotérmica con liberación de vapor de agua.

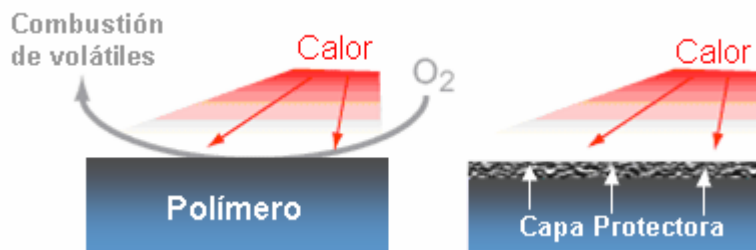


figura 13

3.5 Técnicas de caracterización

La difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés usada con frecuencia para caracterizar la estructura de nanocompuestos. La estructura del nanocompuesto puede ser establecida al monitorear la posición, forma e intensidad de las reflexiones basales de las láminas de silicatos distribuidas. Para una estructura intercalada, el pico característico (001) tiende a cambiar de posición para bajar el régimen angular debido a la extensión del espaciamiento basal³¹. Aunque el espaciamiento de las capas aumenta, todavía existe una fuerza atractiva entre las capas del silicato para apilarlas en una estructura ordenada. En cambio, no se observa ningún pico en el patrón de XRD de los nanocompuestos exfoliados debido a la pérdida del registro estructural de las capas. La ausencia de los picos de la difracción de Bragg en los nanocompuestos puede indicar que la arcilla ha sido exfoliada totalmente. Ver Figura 14.

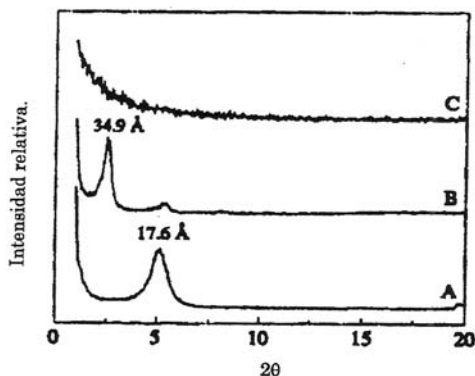


figura 14. Patrón de XRD. A) Organoarcilla, B) Nanocompuesto intercalado, C) Nanocompuesto exfoliado

La ausencia de los picos de la difracción de Bragg en los patrones de XRD no debe ser usada como la única evidencia de la formación de una estructura exfoliada. Morgan, Gilman y Eckel³² han hecho énfasis en que el análisis de XRD puede conducir a interpretaciones falsas sobre el grado de la exfoliación. Varios factores como la dilución de la arcilla, ensanchamiento del pico y orientación preferida pueden mostrar un resultado falso de que ha ocurrido la exfoliación y hacer de la caracterización de XRD de nanocompuestos poliméricos susceptible a

errores. Inversamente, los efectos preferidos de la orientación pueden dar lugar a la conclusión falsa que no ha ocurrido la exfoliación. La XRD no da información referente a la distribución espacial del silicato en la matriz del polímero porque todos sus datos hacen un promedio sobre la región total de la muestra. Por otra parte, la microscopía electrónica de la transmisión (TEM) puede proporcionar información útil en un área localizada sobre la morfología, estructura y distribución espacial de la fase dispersa en los nanocompuestos. Las características de las microestructuras locales vistas en TEM dan un detalle adicional a los resultados obtenidos mediante XRD logrando obtener un esquema completo de la muestra estudiada. Así, las técnicas de XRD y de TEM se miran como complementarias el uno al otro para caracterización de los materiales nanocompuestos de arcilla-polímero.

3.5.1 Difracción de Rayos X

Los rayos X, son radiaciones cuya longitud de onda oscila entre 0.02 Å a 100 Å y al igual que la luz ordinaria, se manifiesta en forma de energía radiante, siendo emitidos por los átomos debido a profundas perturbaciones en sus estructuras electrónicas. El fenómeno es de carácter electromagnético y de la misma naturaleza de la luz visible.

Cuando un haz de rayos X alcanza la superficie del compuesto a cualquier ángulo, una porción es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra a la segunda capa de átomos, donde otra vez una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión desde los centros regularmente espaciados del cristal es la dispersión del haz. Los requisitos para la difracción de rayos X son: que el espaciado entre

las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación, y que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

W.L. Bragg determinó la ecuación que permite establecer la relación existente entre la longitud de onda de los rayos X y los espacios interplanares de los cristales.

La ecuación establecida por Bragg, es la siguiente:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Donde:

n = es un número entero que representa el orden de reflexión

λ = es la longitud de onda de los rayos X (Constante del tubo de rayos X utilizado)

d = es la distancia interplanar del cristal.

θ = ángulo de Bragg o ángulo de incidencia. (Variado continuamente durante el análisis)

Toda sustancia cristalina dispersa rayos X en su propio patrón de difracción, produciendo una "huella" de su estructura atómica y molecular. La difracción de rayos X presenta una característica única con la cual los componentes se identifican como compuestos específicos a partir de sus diagramas de difracción.

El equipo de difracción de rayos X básicamente se compone por un generador que alimenta el tubo de rayos X con voltaje y corrientes preseleccionados, un tubo de rayos X compuesto por la fuente de electrones acelerados (cátodo) y fuente de rayos X (anticátodo de Cu), un goniómetro de tipo vertical controlado automáticamente sobre un rango angular, un monocromador, un detector, un procesador, un sistema de enfriamiento de tubo de rayos X y una computadora.

El cátodo del tubo de rayos X produce electrones los cuales son fuertemente acelerados hacia el ánodo del tubo. El choque ocasionado produce la emisión de rayos X. Los rayos X producidos, pasan a través de una ranura o rejilla que orienta el haz, haciéndolo incidir sobre la muestra. Se produce la reflexión del haz de rayos X al incidir en un plano de la red cristalina del material irradiado. Los rayos X son difractados y filtrados por un cristal analizador (monocromador), el cual absorbe todas las radiaciones que van en una dirección distinta dada experimentalmente por un goniómetro o aquellas que tienen distinta longitud de onda. Estas radiaciones filtradas son detectadas por el detector cuya función es ampliar las radiaciones que sobre él inciden. Las radiaciones amplificadas son registradas en un graficador, obteniendo un patrón de XRD. Éste consiste de una gráfica donde se encuentran una serie de picos representado cada uno de ellos la distancia interlaminar de un cristal, la altura del pico depende de la intensidad de las reflexiones que lo causaron en un determinado ángulo. Las proporciones relativas de las diferentes substancias cristalinas en la muestra, pueden calcularse por la intensidad de sus picos.

Los valores “d” se obtienen de la ley de Bragg y se puede recurrir a tablas elaboradas en función a las variaciones de θ (normalmente 2θ) y finalmente, con dichos datos y de acuerdo a la intensidad relativa de los picos o reflexiones, se consultan índices de un archivo de tarjetas estándar hasta encontrar a los minerales con que mejor coincidan para identificación del material en caso de que exista³³

3.5.2 Microscopía Electrónica de Transmisión

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) utiliza como fuente de iluminación un cañón de electrones. Este cañón tiene una única lente electrostática; las demás lentes (condensadoras, objetiva, intermedias y proyectora) son electromagnéticas.

La analogía que existe entre el proceso de formación de imágenes de los microscopios ópticos y los electrónicos es muy fuerte. Al llevar a cabo la amplificación, la lente objetiva produce una imagen que sirve como objeto para la lente intermedia, la cual produce a su vez una segunda imagen que también será amplificada por la lente proyectora para producir la imagen final en la pantalla o en una placa fotográfica.

La caracterización estructural y química de la muestra es dada al interpretar las interacciones del haz de electrones con la muestra. Estas interacciones producen varios tipos de señal que se identifican como electrones retrodispersados, secundarios, absorbidos, Auger, transmitidos y rayos X (Figura 15). Los electrones retrodispersados y secundarios nos dan información sobre la superficie de la muestra, permitiéndonos obtener una imagen topográfica de la misma.

Los electrones absorbidos nos informan acerca de la resistividad de la muestra. Los electrones Auger y los rayos X característicos dependen de la composición química de la muestra. Los electrones que atraviesan la muestra se pueden clasificar como transmitidos (aquellos que pasan la muestra sin sufrir desviación alguna) y difractados (aquellos que son desviados de su dirección de incidencia).

Los haces transmitidos y difractados son los que usa la lente objetiva para formar la imagen de la muestra en un microscopio electrónico de transmisión por ello se requiere que las muestras sean muy delgadas. Al atravesar la muestra estos electrones llevan información sobre las características estructurales de la misma.

Si en lugar de enfocar el plano-imagen de la muestra se enfoca el plano focal se observará un arreglo de los haces difractados y transmitidos (patrón de difracción). El análisis de este patrón permite hacer el estudio de la estructura atómica de la muestra.³⁴

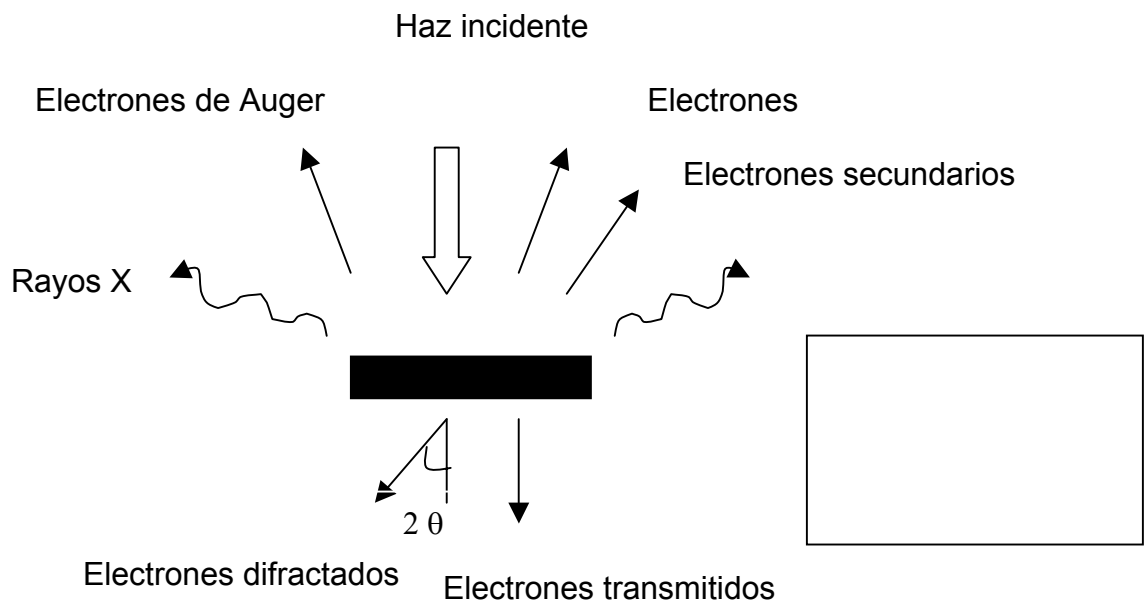


figura 15. Tipos de señales producidas durante la interacción del haz electrónico con la muestra.

3.5.3 Índice Límite de Oxígeno (LOI)

La introducción de la prueba índice límite de oxígeno la realizaron Fenimore y Martín en 1966, siendo el resultado de la investigación con varios métodos de evaluación del retardo de fuego en polímeros.

Los resultados obtenidos con esta prueba no sólo se relacionaban con la combustión o la autoextinción, sino también variaban con la composición y las condiciones de la prueba (temperatura, flujo), donde fallaban las demás pruebas que no podían relacionar estas variables.

Adicionalmente, las muestras podrían variar de forma: películas, recubrimientos, espumas y plásticos rígidos, todo lo cual afecta al grado de ignición de la muestra.³⁵

Subsecuentemente durante las investigaciones con este método, la temperatura a la cual se realiza la prueba se aumentó, para permitir medir el valor de índice de oxígeno de materiales resistentes al fuego, los cuales son poco inflamables en oxígeno puro a temperatura ambiente.

Fenimore y colaboradores, también usaron el método del índice de oxígeno para estudiar el mecanismo de los sistemas retardantes de fuego por medio de la comparación del índice límite de oxígeno en atmósferas oxígeno-nitrógeno, y en atmósferas oxidantes nitrógeno-óxido de nitrógeno.³⁶

Actualmente este método se denomina “Método estándar para medir la concentración mínima de oxígeno, para soportar la combustión con flama en plásticos”, o simplemente índice límite de oxígeno (LOI) y se encuentra descrito en la prueba ASTM-D2863.³⁷

El método es tan útil que a todos los materiales se les puede asignar ahora un valor de índice de oxígeno que puede relacionarse con su inflamabilidad relativa y a su vez compararse con la de otros materiales. Tal posibilidad es extremadamente útil en las actividades de investigación con los retardantes de fuego. En esta prueba, el espécimen es montado verticalmente y es encendido por la parte superior. La concentración de oxígeno en una atmósfera oxígeno-nitrógeno se va disminuyendo, hasta encontrar la cantidad mínima para soportar la combustión.

Una debilidad de este método es la ausencia de una alimentación de energía a la muestra, ya que la mayor parte del calor de combustión es llevado lejos de ésta por convección o radiación y no es extrapolable para uso en grandes cantidades.

Un plástico con alto índice de oxígeno indica una baja tendencia a la combustión, sin embargo este material puede arder si se encuentra formando parte de un objeto con otros materiales comburentes inflamables.

Los materiales termoplásticos funden y gotean, acarreando material caliente lejos de la flama y propagando el fuego, condición que queda también fuera del alcance de este método, ya que no puede cuantificarse. Los materiales que producen carbón responden diferente al fuego por la exclusión del oxígeno debido a la capa de carbón formada sobre la superficie.³⁸

A pesar de la gran utilidad de este método como herramienta en la investigación en los retardantes de fuego, sus condiciones de prueba no pueden ser relacionadas a situaciones reales o a gran escala ya que no es posible determinar de los materiales al fuego en condiciones reales.

A continuación se muestran los valores de índice límite de oxígeno para algunos materiales sin ningún tipo de aditivo.

tabla 1. Índice Límite de Oxígeno para algunos Materiales Comercialmente Importantes

MATERIAL	%LOI
Polietileno	17.5
Polipropileno	17.4
Poliestireno	17.8
Policarbonato	22.5
Policloruro de vinilo	45
Polimetilmetacrilato	17.3
Politetrafluoretileno	95
Óxido de polifenilo	24
Carbón	65

La importancia de la determinación del LOI, no sólo radica en medir la facilidad de combustión de los materiales para comparar resultados, sino que un LOI mayor a 28 permite clasificar al material como incombustible.

Es importante mencionar que este método no es representativo del comportamiento real de un material en contacto con el fuego pero es uno de los métodos preferidos en el desarrollo de tratamientos retardantes del fuego debido a que permite la obtención de valores numéricos reproducibles.

Descripción del Equipo:

El equipo está compuesto, como se muestra en la figura 16, por:

- a) Un tubo de vidrio, resistente al calor, de unos 75 mm de diámetro interior y 450 mm de altura, estando la base inferior fija en un soporte metálico que contiene esferas de cristal de 3 a 5 mm de diámetro, en una altura de 80 mm a 100 mm, destinadas a facilitar la mezcla de los gases.
- b) Un soporte tipo pinza para sostener la probeta.
- c) Una pantalla circular por debajo del soporte de manera de evitar la caída de gotas y restos de probeta al fondo del tubo.
- d) Un equipo de control y medida de los gases utilizados, (filtros, manómetros, microválvulas, flotámetros, etc).
- e) Un sistema de combustión constituido por una llama de gas natural o propano, de 6 a 12 mm de longitud.

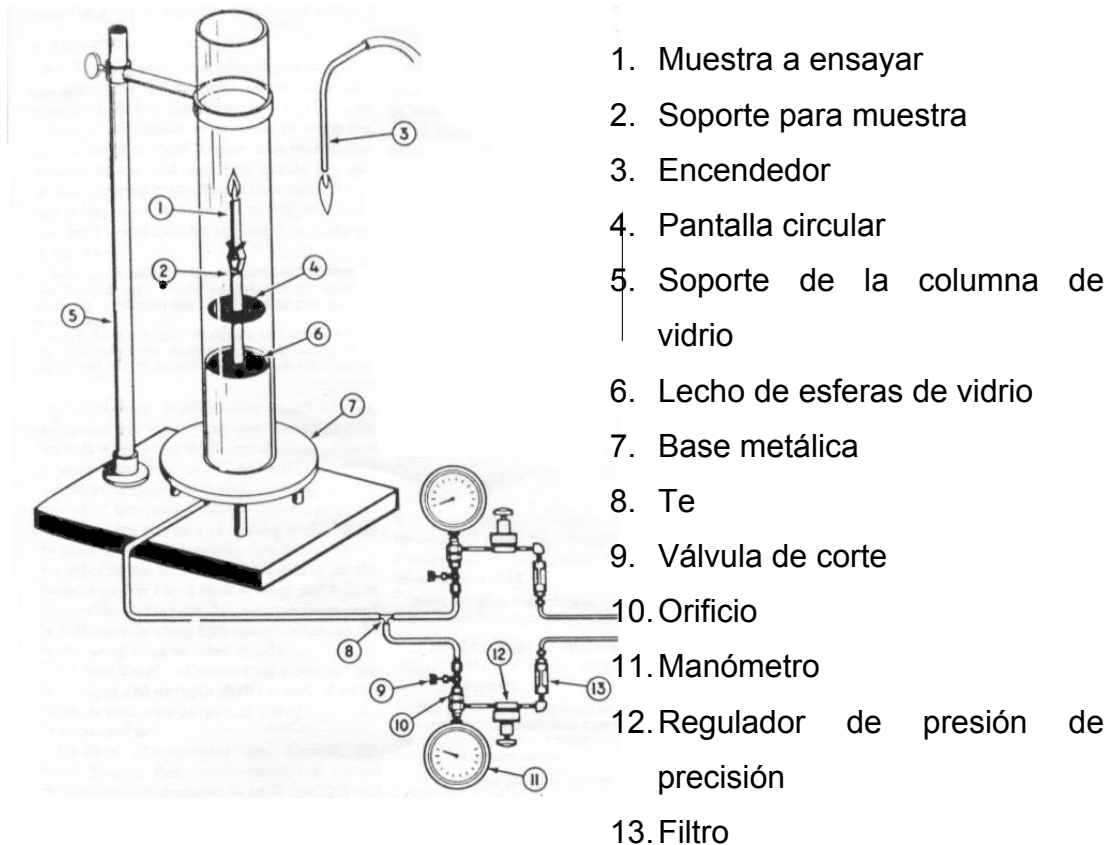


figura 16. Partes constitutivas del equipo para la determinación del Índice límite de oxígeno.

El índice de oxígeno es la mínima concentración de oxígeno, expresada como por ciento en volumen, en una mezcla de oxígeno y nitrógeno que logra la combustión de un material a temperatura ambiente y bajo las condiciones de este método.

$$n \% = (100 \times O_2) / (O_2 + N_2)$$

O_2 = Flujo volumétrico de oxígeno ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)

N_2 = Flujo volumétrico de nitrógeno ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)

3.5.4 Cono calorimétrico usado en pruebas de inflamabilidad

Una manera de tener una idea del daño que puede provocar la combustión de un polímero es mediante una prueba en un cono calorimétrico de acuerdo a la norma ASTM 1354-92 e ISO/DIS 13927³⁹.

El grado de calor liberado (R. H. R. por sus siglas en inglés) es uno de los parámetros asociado con la combustión de un material, esto se puede evaluar durante la prueba. Se monitorea la combustión del polímero con aditivo y sin aditivo, las dos muestras se encuentran en una atmósfera inerte de nitrógeno a 260 °C por 30 minutos. Después se realiza una gráfica de R. H. R. contra tiempo. La cantidad de calor liberado (el área bajo la curva del R. H. R.) puede ser la misma o diferente para ambos productos. Si es igual se sugiere que su mecanismo de degradación térmica es el mismo, si es diferente probablemente tenga otro mecanismo de degradación como liberación de gases por descomposición del aditivo, o formación de una capa intumescente.

En cualquier caso se esperaría que la liberación del calor para el polímero con aditivo sea menor que el polímero virgen.

-
- ¹ J Areizaga, Polímeros, España, 2002, pp 11-32, Ed Síntesis.
- ² <http://museo.cannon.com/museo/spagnolo/splasti.htm>
- ³ T L Richardson, E Lokensgard, Unsaturated Polyesters, Industrial Plastics, 1996, pp 500-504.
- ⁴ C P Hsu, L J Lee, Free-Radical Crosslinking Copolymerization of Styrene/Unsaturated Polyester Resins, Polymer, 1993, pp 4496-4500.
- ⁵ M G Lu, M J Shim, S W Kim, Curing behavior of an unsaturated polyester system analyzed by Avrami equation, Corea del Sur, 2000, pp 37-38.
- ⁶ M B González, Paramentos. Nuevos revestimientos, España, 2002, pp 109-121, Ed Santillana
- ⁷ <http://oldstones-maresme.com/html/coro/print.htm>
- ⁸ P M Ajayan, Handbook of Nanostructures Materials and Nanotechnology, 2000, pp 375-403
- ⁹ F Dietsche, R Thomann, Y Thomann, Journal of Applied Polymer Science, 2000, pp 396-405
- ¹⁰ A Okada, M Kawasumi, A Usuki, Y Kojima, T Kurauchi, O Kamgaito, Mater. Res. Soc. Proc., 1990, pp 171-175
- ¹¹ R A Vaia, K D. Jandt, E J Kramer, E P Giannelis, Macromolecules, 1995, pp 8080-8085
- ¹² T Agag, T Koga, T Takeichi, polymer, 2001, pp 3399-3405
- ¹³ X Fu, S Qutubuddin, Polymer, 2001, pp 807-818
- ¹⁴ D C Lee, L W Jang, J. Appl. Polym. Sci., 1998, pp 68-73.
- ¹⁵ X Kornmann, L A Berglund, J Sterte, E P Giannelis, Polymer Engineering. Science, 1998, pp 1351-1358
- ¹⁶ SD Burnside, EP Giannelis, Journal of Polymer Science, 2000, pp 1595-1604
- ¹⁷ I Hatsuo, S Campbell, J Blackwell, Chemistry of Materials, 2000, pp 1260-1270
- ¹⁸ PC Le Baron, Z Wang, TJ Pinnavaia, Applied Clay Science, 1999, pp 11-29
- ¹⁹ Y Shih, Y Wang, R Jeng, K Wei, Expandable graphite systems for phosphorus-containing unsaturated polyesters. Enhanced thermal properties and flame retardancy, Polymer Degradation and Stability, 2004, pp 339-348.
- ²⁰ Norma Oficial Mexicana NOM-018-STPS-2000 Sistema para la Identificación y Comunicación de Peligros y Riesgos por Sustancias Químicas Peligrosas en los Centros de Trabajo.
- ²¹ S Hörold, Phosphorus flame retardants in thermoset resins, Polymer Degradation and Stability, 1999, pp 427-431.
- ²² A D La Rosa, A Recca, J T Carter, P T McGrail, An oxygen index evaluation of flammability on modified epoxy/unsaturated polyester systems, Polymer, 1999, pp 4093-4098.
- ²³ H N Dhakal, Z Y Zhang, M O W Richardson, Nanoindentation behaviour of layered silicate reinforced unsaturated polyester nanocomposites, Polymer Testing, 2006, pp 846-852

-
- ²⁴ P J Schubel, M S Johnson, N A Warrior, C D Rudd, Characterisation of thermoset laminates for cosmetic automotive applications, Shrinkage control via nanoscale reinforcement, *Composites*, 2006, pp 1757–1772
- ²⁵ S Nazaré, B K Kandola, A R Horrocks, Flame-retardant unsaturated polyester resin incorporating nanoclays, *Polymer for Advanced Technologies*, 2006, pp 294-303
- ²⁶ Pinnavaia, Bell “Polymer clay nanocomposites Cap 10 Polymer-Layered Nanocomposites Conventional Flame Retardants por J.W. Gilman y Kashiwagi, 98,130 (2000)
- ²⁷ E Besoain, *Mineralogía de Arcillas de Suelos*, Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. San José, Costa Rica. 1985, pp12-56
- ²⁸ R Walz, H Clariant, División de pigmentos y aditivos, Estabilidad mecánica y protección efectiva. Protección ignífuga moderna para materiales compuestos, *Plásticos Universales*, 2004, pp 140-141.
- ²⁹ Norma Oficial Mexicana NOM-018-STPS-2000 Sistema para la Identificación y Comunicación de Peligros y Riesgos por Sustancias Químicas Peligrosas en los Centros de Trabajo.
- ³⁰ J W Gilman, T Kashiwagi, Polymer-Layered Silicate Nanocomposites whit Conventional Flame Retardants, *Inglaterra*, 2000, pp 193-205.
- ³¹ A B Morgan, J F Gilman, *J. Appl. Polym. Sci.* , 2003, pp1327-1333.
- ³² D F Eckel, M P Balogh, P D Fasulo, W R Rodgers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, pp 1110-1116
- ³³ F Duarte, U Preckwinkel, *Difracción de Rayos X por Polvos*, Sociedad Mexicana de Cristalografía, 2001, pp 20-25
- ³⁴ GJ Reyes, J Yacamán, *Microscopía Electrónica: Una Visión del Microcosmos*, Fondo de Cultura Económica, México (1995)
- ³⁵ S J Ainsworth, *Plastics Additives*, Chemical Engineering, 1992, pp 34-54.
- ³⁶ R Raymond Hidersinn, *FIRE and polymers hazards identification and prevention*, cap 7, American Chemical Society, 1990, pp 87-96.
- ³⁷ *Anual book of ASTM standards, Plastics*, 1997, pp 155-165.
- ³⁸ M Bikales, O Menges, *Enciclopedia of Polymers Science and Engineering*, John Willy and Sons, vol 7, pp 70-205
- ³⁹ M Zanetti, S Lomankin, G Camino, *Macromol Mater*, 2000 pp1-9

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Material y Equipo

4.1.1 Reactivos (Datos reportados)

- Montmorilonita (MMT) Fórmula Química: $(\text{Mg,Ca})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si}_5\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$; Módulo por lámina de arcilla: 170-190 GPa- Capacidad de intercambio catiónico (CEC, Cation Exchange Capacity) de 135meq/100g. Espacio interlaminar de 12 Å. Grado polimérico o de alta pureza, de Nanocor.
- Ácido clorhídrico (HCl) al 37% peso, de J.T. Baker.
- Ácido aminoundecanoico (AAC11), $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{H}$, 99.5 % Aldrich.
- Decilamina (C10), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{NH}_2$, 95%, Aldrich.
- Dodecilamina (C12), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$, 98%, Aldrich.
- Tetradecilamina (C14), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{NH}_2$, 96%, Aldrich.
- Octadecilamina (C18), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_2$, 97%, de Aldrich.
- Resina poliéster insaturada ortoftálica M-70*60, Poliformas Plásticas, SA CV
- Catalizador peróxido metiletilcetona K-2000, Poliformas Plásticas, SA de CV.
- Monómero de Estireno, de Poliformas Plásticas, S. A. de C. V.
- Silicón P-53, de Poliformas Plásticas, S. A. de C. V.
- Aceite de silicón (desmoldante) 3A-RP de Poliformas Plásticas, S. A. de C. V. en presentación de aerosol.

La resina UPO tiene las siguientes propiedades:

tabla 2

Propiedades de Resina Poliéster Insaturada Ortoftálica Líquida M - 70 x 60		
Especificación	Valor	Método de prueba
Viscosidad a 25°C, Brookfield LVF, aguja # 3 a 6 r. p. m. (cps)	400	GET-03-009
Índice Tixotrópico	N. A.	GET-03-015
Gravedad específica a 25°C	1.08	GET-03-034
Color	Rosa	GET-03-028
% sólidos	62	GET-03-038
Tiempo de gel a 25°C (min) 100g resina + 1% de catalizador MEKP	10	GET-03-017
Intervalo de Curado (Δ C, minutos)	10	GET-03-017
Tiempo de Curado (minutos)	20	GET-03-017
Temperatura de Exotermia	160	GET-03-017

tabla 3

Propiedades Mecánicas			
Especificación	Encapsulado	Laminado	Método de prueba
Contenido de Resina	100	70	(%peso)
Contenido de Fibra de Vidrio	-----	30	(%peso)
Gravedad Específica	1.10	1.35	GET-03-034
Dureza Barcol	35	40	GET-03-022
Temperatura Máxima de Distorsión de Calor (HDT) (°C a 264 psi)	68	No Aplica	GET-03-051

4.1.2 Equipo de caracterización

Difracción de Rayos X (XRD). Equipo Brucker Axs Mod. D8 Advance. Base de datos ICDD (International Centre for Diffraction Data), PDF 1 y 2 (Powder Diffraction Files 1,2).

Equipo para la determinación del Índice Límite de Oxígeno (LOI). De acuerdo a las especificaciones de la norma ASTM-D2863.

4.2 Desarrollo Experimental

4.2.1 Reacción de intercambio iónico

Se pesa 50g (67.5 meq) de arcilla MMT. La cantidad equivalente a los 67.5 meq del correspondiente reactivo (C10, AAC11, C12, C14 o C18) se pesa y se coloca en un crisol. Se agrega un poco de agua, lo suficiente para disolver el reactivo, se adiciona enseguida 67.5 meq (5.6 mL) de HCl al 37% y al reaccionar se forma el clorhidrato de alquilamonio.

Una vez que se observa transparente debido a la formación del clorhidrato de alquilamonio se espolvorea los 50g de arcilla y se mezcla con una espátula para que ocurra la reacción con la MMT y se forme el montmorilonato de alquilamonio. Todo se realiza a temperatura ambiente.

El montmorilonato de alquilamonio se seca 24 h a 100°C. Posteriormente se muele en un mortero. Se hace pasar por un tamiz que está compuesto por 4 mallas de 74, 50, 37 y 26 micrones, y se guarda en bolsas herméticamente cerradas para evitar que absorba humedad del medio ambiente.

Las cantidades de C10, AAC11, C12, C14 y C18 (Cn) que se utilizaron se muestran en la tabla 4.

tabla 4. Cantidades

Reactivo Aldrich	Abreviatura	Fórmula	PM (g/mol)	%pureza	p.f. (°C)	67.5 meq
Decilamina	C10	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{NH}_2$	157	95	12-14	11.16 g
Ácido aminoundecanoico	AAC11	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{H}$	201	99	190-192	13.70 g
Dodecilamina	C12	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$	185	98	28-30	12.74 g
1-Tetradecilamina	C14	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{NH}_2$	213	95	40-42	15.13 g
Octadecilamina	C18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_2$	269	97	55-57	18.72 g

Una vez que se han modificado las arcillas mediante la reacción de intercambio iónico, se procede a determinar difracción de rayos X el aumento en el espacio interlaminar por la formación del montmorilonato de alquilamonio (MMT-Cn).

4.2.2 Preparación de los nanocompuestos de UP-MMT-Cn

Experimento 1

Se mezcla 1g de UP con 0.01g de MMT para obtener 1pcr (partes por cien de resina). La resina se coloca en un par de rodillos como se muestra en la figura 17. Se conectan los taladros y se encienden al mismo tiempo girando en el mismo sentido (corrotatorios) como se muestra en la figura 18, por 3 minutos aproximadamente, uno a 198 rpm y el otro a 54 rpm. La separación entre rodillos debe ser la mínima (décimas de mm).

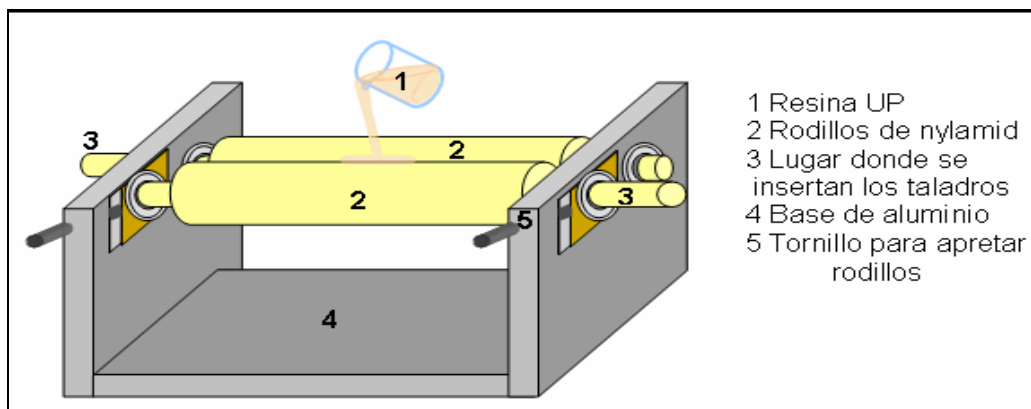


figura 17. Rodillos utilizados para mezclar la resina con la arcilla.

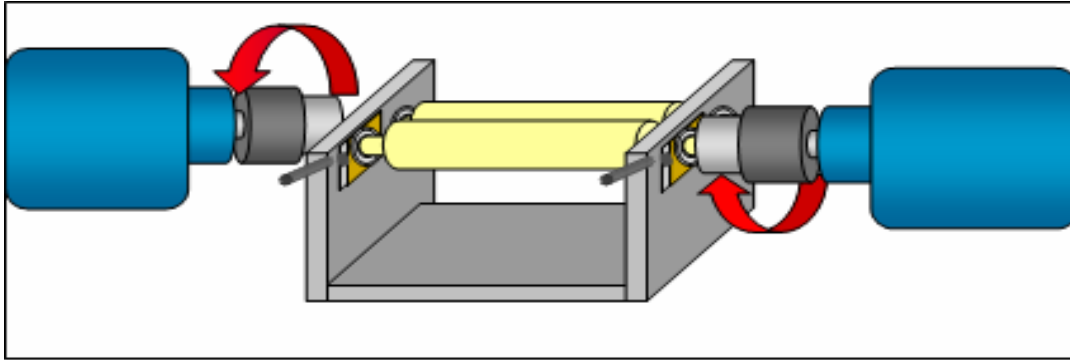


figura 18. Taladros que giran los rodillos corrotatorios para mezclar UP con MMT

Después de 3 minutos de mezclado se recolecta la mezcla con ayuda de una espátula. Posteriormente se agrega 2% de catalizador (0.02 g) para que comience a polimerizar. Se vacía la mezcla en el molde de caucho de silicón correspondiente a la prueba que se estudiará. Se deja que se realice el curado por un día.

Se repite el mismo procedimiento variando la concentración de la arcilla MMT (2, 3, 4, 5 pcr) y para los diferentes montmorilonatos MMT-AAC11, MMT-C10, MMT-C12, MMT-C14 y MMT-C18 (MMT-Cn) en el mismo intervalo de concentraciones.

Experimento 2

Se mezcla 0.01 g de MMT (1pcr) en 0.1 g de monómero de estireno (MS) durante 1 hora, después se agrega la resina UP y se deja impregnar 1 día. La mezcla se coloca en un par de rodillos y se realiza el mismo procedimiento del primer experimento.

Se repite el mismo procedimiento variando la concentración de la arcilla MMT (2, 3, 4, 5 pcr) y para los diferentes montmorilonatos MMT-AAC11, MMT-C10, MMT-C12, MMT-C14 y MMT-C18 (MMT-Cn) en el mismo intervalo de concentraciones.

4.2.3 Determinación del LOI de UP-MMT-Cn.

Para determinar el LOI de las probetas, se procede de acuerdo a los lineamientos de la norma ASTM-D2863. "Método estándar para determinar la cantidad mínima de oxígeno para soportar la combustión con flama en plásticos.

Se preparan 40g de UP en probetas con el tamaño que indica la norma ASTM-D2863. Para este tipo de polímero (termofijos) deben tener una longitud de 140 mm, un ancho de 6 mm y un espesor de 3 mm. El número de probetas utilizadas por cada concentración es de 10.

Se coloca la muestra en el centro de la columna (ayudándose con la pinza para fijarla en posición vertical). Se selecciona la concentración inicial de oxígeno y se ajustan los valores de flujo de los dos gases.

Se permite que el gas fluya por 30 s para purgar el sistema. Se enciende la muestra por la parte superior, cuando la superficie superior de la muestra está totalmente encendida se inicia el conteo del tiempo. Si la muestra arde por más de tres minutos la concentración de oxígeno es alta y deberá de ajustarse a un nuevo valor más bajo. Si la muestra arde por menos de 3 minutos la concentración de oxígeno es baja y deberá de ajustarse a un valor más alto.

Cada vez que se reajuste la concentración se deberá de reiniciar la prueba, cambiando la muestra si es necesario. Nunca deberá de reajustarse la concentración cuando la muestra esté encendida, ya que el resultado que se obtiene no es correcto.

Cuando el tiempo de combustión sea de 3 min se ha determinado la concentración mínima de oxígeno que soporta la combustión de la muestra. Se repite el mismo procedimiento para las demás muestras para verificarlo.

Se comprueba que la concentración de oxígeno es la correcta si la muestra se quema al menos por 3 minutos de tiempo. Las muestras que tardan 3 minutos en quemarse son medidas y se reporta la longitud quemada mediante la diferencia entre la longitud original (140 mm) y la longitud después de quemarse.

4.2.4 Determinación de % Gel

Se toma una porción de las muestras de UP de la misma masa aproximadamente 1g. Se mide el peso del dedo donde se va a colocar la muestra y posteriormente se mide el peso del dedo con la muestra, se pone el dedo dentro de un filtro y se le agrega 10 mL de tolueno, esto se repite 8 veces cada 10 min. Se deja evaporar el tolueno 1 día. Se deja el dedo dentro de una estufa a 50°C y se realiza vacío por una hora para eliminar el tolueno que pudiera estar absorbido en el dedo. Se pesa el dedo con la muestra. Se obtiene por diferencia de masas el peso de la muestra que está dentro del dedo. Se calcula el porcentaje gel con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ gel} = (M_i \times 100) / M_f$$

M_i = masa inicial del polímero

M_f = masa final del polímero (después de agregar tolueno)

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Primeramente se muestran los resultados de XRD de la materia prima, las organoarcillas y los nanocompuestos; posteriormente se presentarán los resultados del índice límite de oxígeno (LOI).

5.1 Difracción de Rayos X en la materia prima

En la figura 19 se muestra el patrón de difracción de rayos X de la arcilla MMT. En el intervalo debajo de 10° aparece la señal que se monitorea hasta 1° de 2θ . El pico que corresponde a 12 \AA ; es el correspondiente al espacio interlamilar (plano 001)³³. El otro pico que aparece arriba de 60° no varía con la intercalación o exfoliación y no es sobrepuesto por la resina. Este se ha tomado como referencia para verificar si el equipo está detectando la arcilla en caso que desaparezca la señal del plano 001.

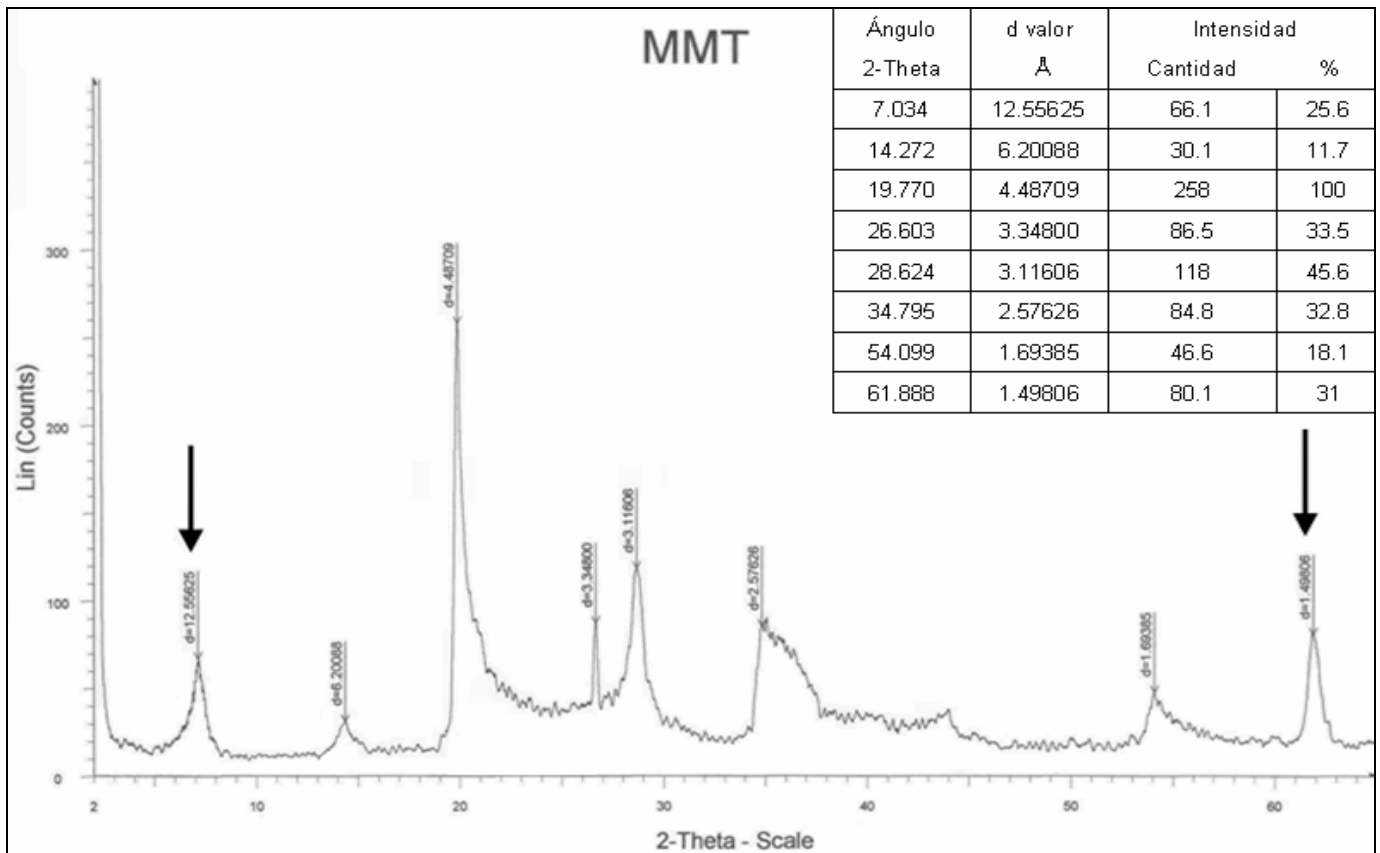


figura 19. Patrón de Difracción de Rayos X de la MMT

En la figura 20 está el patrón de difracción de rayos X de la resina UP la cual es un polímero con estructura amorfa, y por eso no presenta picos de difracción, sólo existe una banda ancha que crece a partir de los 10° alcanza su máximo en 20° y decrece.

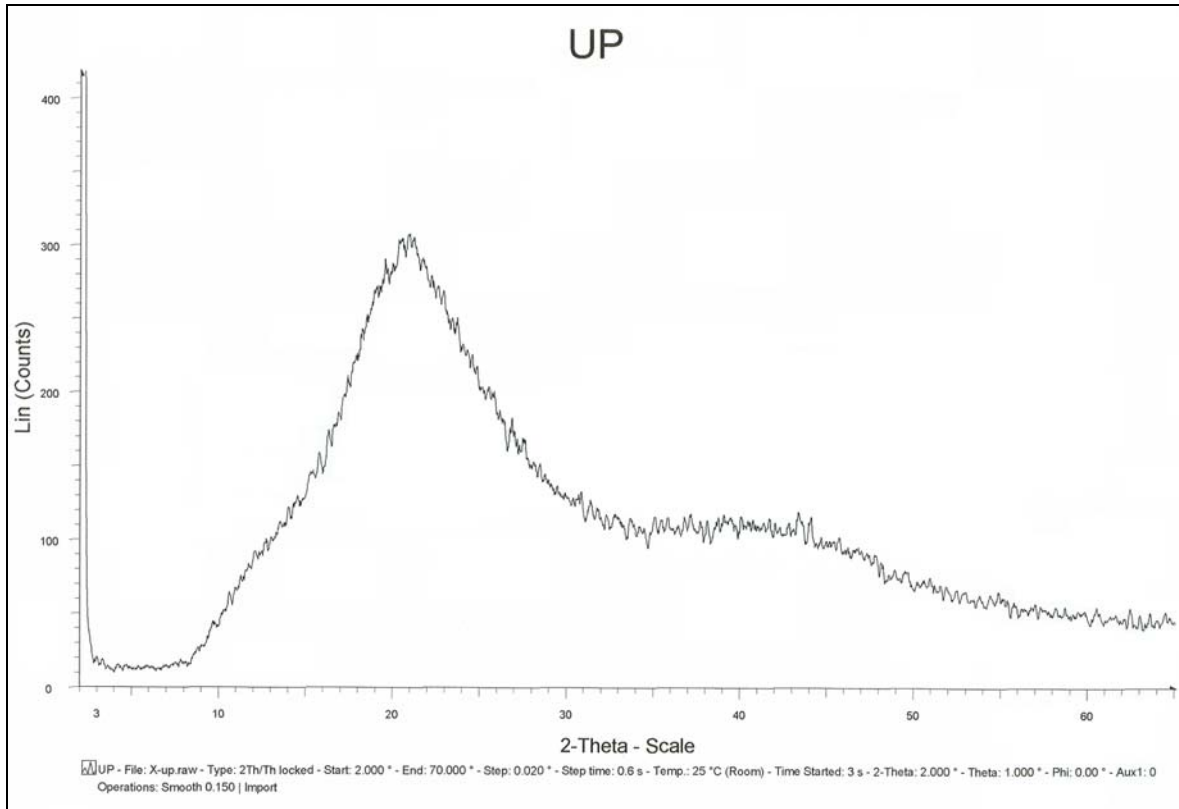


figura 20. Patrón de Difracción de Rayos X de la resina UP

Es importante que no haya difracción en el intervalo debajo de 10° de 2θ lo que permite observar los picos de difracción del plano 001, y monitorear el cambio del espacio interlamilar. También se pueden apreciar las señales de la arcilla arriba de 60° . De esta manera si la señal debajo de 10° no aparece y tampoco se observa señal alguna arriba de 60° , se puede afirmar que el equipo no está detectando la arcilla. Sin embargo, si no aparece nada debajo de 10° y sí están las otras señales de la arcilla entonces podremos tener evidencia de exfoliación.

Un ejemplo de exfoliación se muestra en la figura 21. La parte central de 10 a 60° de 2θ no se registra por no aportar información.

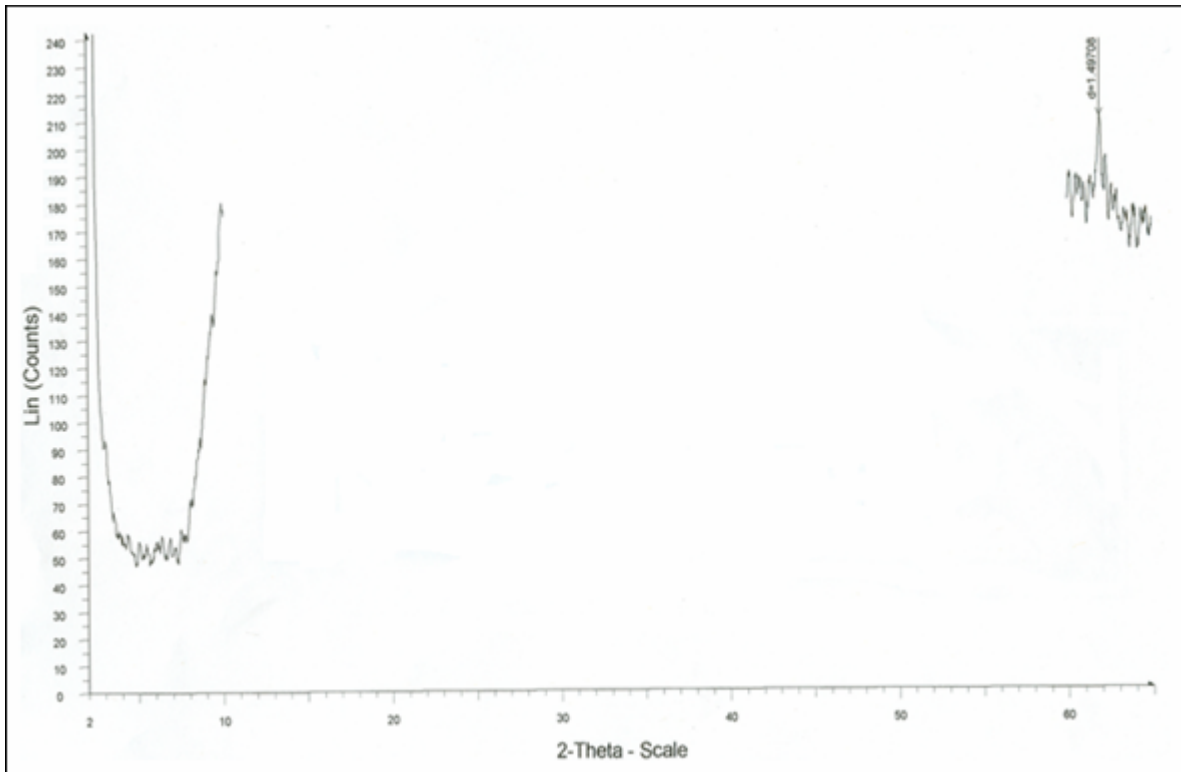
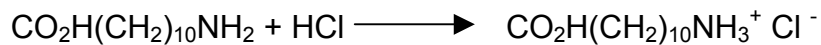
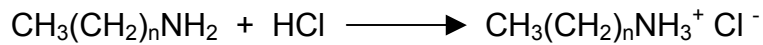


figura 21. Ejemplo de exfoliación.

5.2 Difracción de Rayos X de las organoarcillas

El objetivo de este experimento es determinar el espaciamiento producido por el intercambio iónico en las galerías de la arcilla. El incremento de la distancia interlamilar, reduce la atracción que existe entre las mismas y la hace compatible con la matriz polimérica UP. Esta al introducirse entre las capas puede terminar separando las laminillas por completo.

A continuación se muestran las reacciones que ocurren para la formación del clorhidrato de alquilamonio. La primera corresponde a las aminas donde n varía, la segunda reacción corresponde al ácido aminoundecanoico.



En la figura 22 se muestra el patrón de difracción de rayos X de la arcilla MMT y de los montmorilonatos de alquilamonio (MMT-Cn) en el intervalo en donde se encuentra el espacio interlaminar. La tabla de la figura indica el espaciamiento logrado con el intercambio iónico.

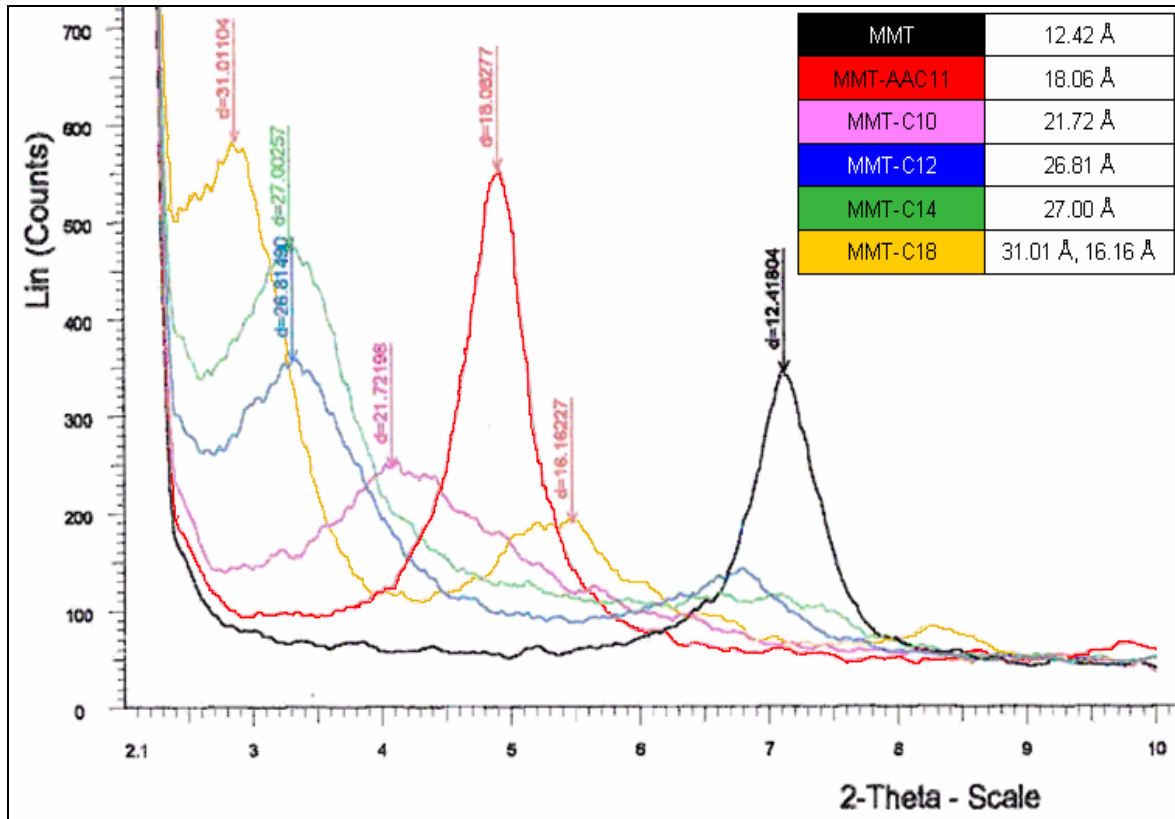


figura 22. Patrón de XRD de las organoarcillas y de la materia prima MMT

tabla 5. Espaciamiento interlaminar de organoarcillas y de la materia prima MMT

Arcillas	Espaciamiento Interlaminar d (Å)	Incremento en Å
MMT	12.42	0
MMT-AAC11	18.06	5.64
MMT-C10	21.72	9.30
MMT-C12	26.81	14.39
MMT-C14	27.00	14.58
MMT-C18	31.01 , 16.16	18.59

Como se puede apreciar en la tabla 5 hubo en general un incremento en el espacio interlaminar conforme se incrementa el número de carbonos de las aminas que se utilizaron para modificar a la arcilla, exceptuando la modificada con el ácido aminoundecanoico. La MMT-C18 presenta 2 acomodamientos del catión que abre distinto.

5.3 Difracción de Rayos X de las mezclas UP-MMT-Cn.

Primeramente se usó XRD para encontrar las mejores condiciones de mezclado en rodillos, de manera de buscar exfoliar en su mayor parte a la arcilla en la resina UP. Se realizaron 2 experimentos. El procedimiento para los 2 experimentos quedó como sigue:

Experimento 1

En la tabla 6 se muestran los resultados de XRD obtenidos. Si el pico de la arcilla tiene el mismo valor que antes de mezclarla con el polímero es un compuesto convencional. Si hay un aumento en el espacio interlaminar el polímero se intercaló. Si no se presenta señal de 2 a 10° la arcilla está exfoliada. El pico entre 60 a 65° debe observarse en todos los patrones de XRD para comprobar que el equipo detectó la arcilla. Este se ha tomado como referencia para verificar si el

equipo está detectando la arcilla en caso que desaparezca la señal del plano 001 como se mencionó anteriormente.

Experimento 1

Tabla 6. Espaciamento de UP-MMT-Cn (3min en rodillos a 54rpm y 198rpm)

	Concentración de arcilla sódica y organoarcillas									
	1 pcr		2 pcr		3 pcr		4 pcr		5 pcr	
Probetas	d (Å)	ITP	d (Å)	ITP	d (Å)	ITP	d (Å)	ITP	d (Å)	ITP
UP-MMT	-	sd	12.35	ni	12.54	ni	12.23	ni	12.37	ni
UP-MMT-AAC11	-	sd	17.44	ni	17.23	ni	17.35	ni	17.33	ni
UP-MMT-C10	-	sd	29.31	i	28.43 , 21.68	i/ni	28.33 , 21.65	i/ni	28.34 , 21.70	i/ni
UP-MMT-C12	-	sd	31.14	i	31.02	i	16.19	ni	31.75	i
UP-MMT-C14	-	sd	16.57	ni/e	22.47	ni	16.37	ni/e	16.35	ni/e
UP-MMT-C18	-	sd	20.20	ni	28.06 , 17.02	i/ni	17.79	ni/e	16.46	ni/e

d (Å) = espaciamento interlaminar

ITP = interpretación

sd = sin detección del equipo

ni = no intercalado

i = polímero intercalado

e = exfoliado

Se indica i/ni en aquellas que aparecen 2 señales; el pico de la organoarcilla y otro mayor donde se incrementó el espaciamento interlaminar por intercalarse el polímero. Se indica ni/e en aquellas que se observa una señal correspondiente a la parte no intercalada, pero no hay señal de la organoarcilla.

La arcilla de sodio y la organoarcilla derivada del ácido aminoundecanoico no facilitaron la intercalación del polímero.

La UP-MMT-C12 presenta intercalación del polímero en la organoarcilla a 2, 3 y 5 pcr con un aumento en el espacio interlaminar mayor a 4 Å.

En la UP-MMT-C14 y UP-MMT-C18 no se puede apreciar el primer pico de 27 Å y 31.01 Å respectivamente. Ello indica que el polímero logró entrar en ese espacio interlaminar y exfoliar parte de la arcilla. Se observa además el pico de la arcilla

que abrió menos indicando que la exfoliación no fue cuantitativa. Todas las muestras 1 pcr no dieron señal de 2 a 10° ni de 60 a 65° por lo tanto a 1 pcr el difractómetro no detecta la arcilla. No se puede concluir que esté exfoliada.

Experimento 2

Debido a los resultados obtenidos, y como el objetivo es conseguir la mejor dispersión de la arcilla en la matriz polimérica, obteniendo de preferencia exfoliación total, se realizó el experimento 2 con el objetivo de que el monómero de estireno tuviera tiempo de migrar e intercalarse en la organoarcilla y la resina UP también pudiese entrar en el espacio interlaminar, de manera que cuando se hiciese pasar por los rodillos terminase de exfoliarse. Se trabajó de 2 a 5 pcr.

Las tabla 7 muestra los resultados obtenidos al realizar XRD.

Experimento 2

tabla 7.Espaciamento en organoarcillas

	Concentración de arcilla sódica y organoarcillas							
	2 pcr		3 pcr		4 pcr		5 pcr	
Probetas	d (Å)	ITP	d (Å)	ITP	d (Å)	ITP	d (Å)	ITP
UP-MMT	12.29	ni	12.19	ni	12.36	ni	12.23	ni
UP-MMT-AAC11	27.12 , 17.44	i/ni	27.34 , 17.34	i/ni	17.36	ni	17.41	ni
UP-MMT-C10	29.62	i	29.4	i	30.09 , 21.65	i/ni	30.03 , 21.69	i/ni
UP-MMT-C12	30.16	i	-	e	15	ni/e	29.88 , 26.78	i/ni
UP-MMT-C14	17.68	ni/e	16.05	ni/e	16.37	ni/e	16.94	ni/e
UP-MMT-C18	-	e	29.63	i	17.79	ni/e	16.46	ni/e

d (Å) = espaciamento interlaminar

ITP = interpretación

sd = sin detección del equipo

ni = no intercalado

i = polímero intercalado

e = exfoliado

Se indica i/ni en aquellas que aparecen 2 señales; el pico de la organoarcilla y otro mayor donde se incrementó el espaciamento interlaminar por intercalarse el polímero. Se indica ni/e en aquellas que se observa una señal correspondiente a la parte no intercalada, pero no hay señal de la organoarcilla.

A continuación se muestran en la figura 23 los patrones de XRD de 2 a 10° de 3 muestras para comparar como se ve una arcilla aglomerada o convencional, una intercalada y otra exfoliada.

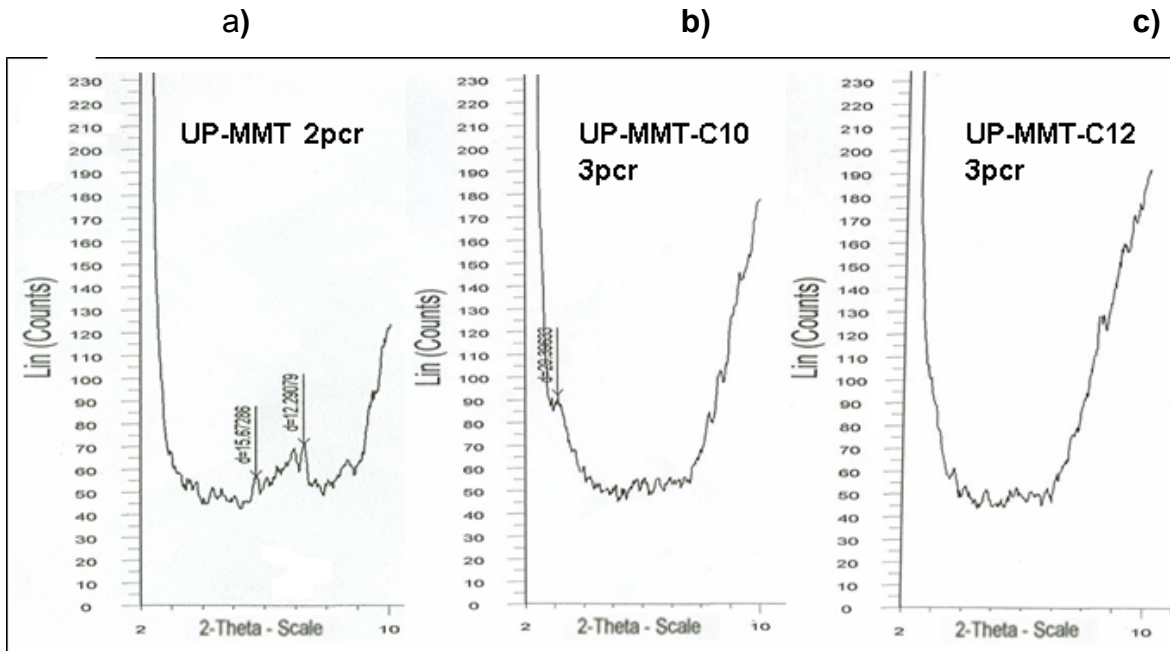


figura 23. Patrones de XRD donde se compara no intercalación (a), intercalación (b) y exfoliación (c).

La UP-MMT-C10 se encuentra totalmente intercalada a 3pcr a diferencia del primer experimento (figura 31). El espacio interlamilar se incrementó ligeramente a valores mayores de 28 Å.

En la UP-MMT-C12 a 3pcr se consiguió la exfoliación ya que no hay señal de 2 a 10° el patrón de este compuesto se puede apreciar en la figura 31.

Pero en la muestra UP-AAC11 a 2pcr y 3pcr presenta aglomeración y adicionalmente intercalación, cabe destacarlo porque en el experimento anterior sólo se había conseguido la aglomeración. Este patrón de XRD se puede apreciar en la figura 32.

En la figura 24 se observa como en un mismo compuesto puede existir intercalación del polímero en la arcilla y también encontrarse la arcilla de forma convencional (no intercalada); presentando los 2 picos de difracción correspondientes.

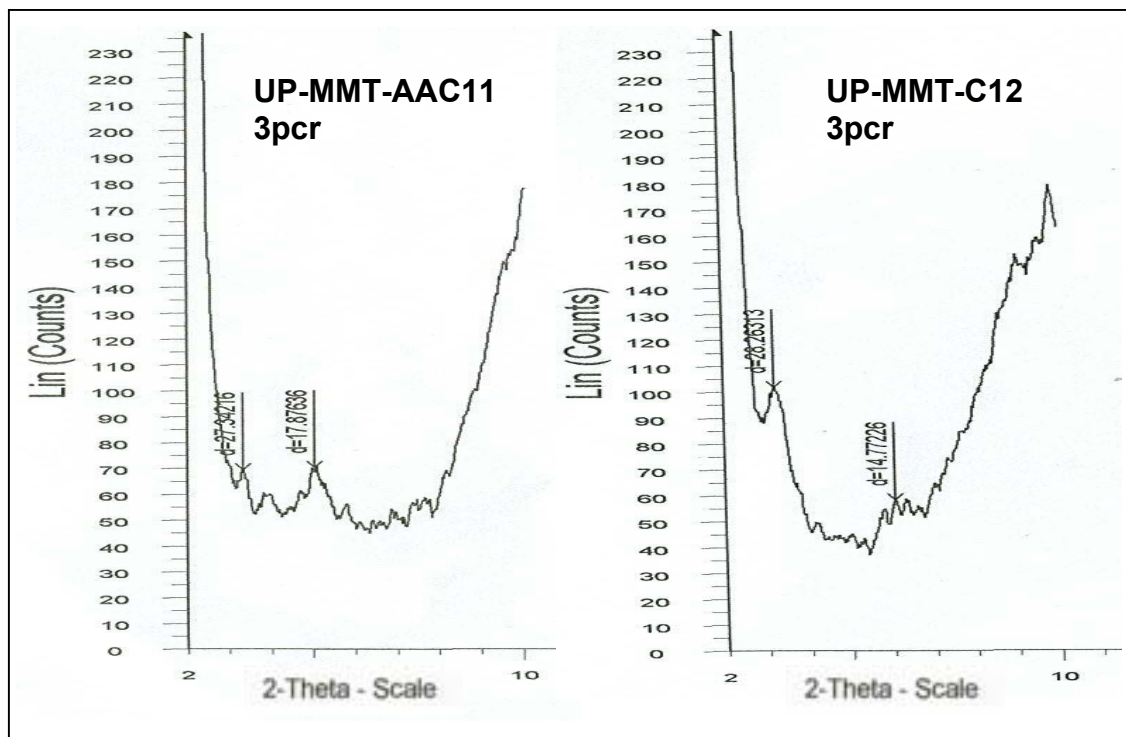


figura 24. Patrones de XRD que muestran intercalación y no intercalación en un mismo compuesto.

La UP-MMT-C18 presenta exfoliación a 2pcr (figura 25). También está presente el pico de 1.49 Å correspondiente al MMT-C18 y entre 2 y 10° no existe señal. Las tablas nos muestran que dejar “remojo” las arcillas en la resina UP mejora la intercalación de la resina.

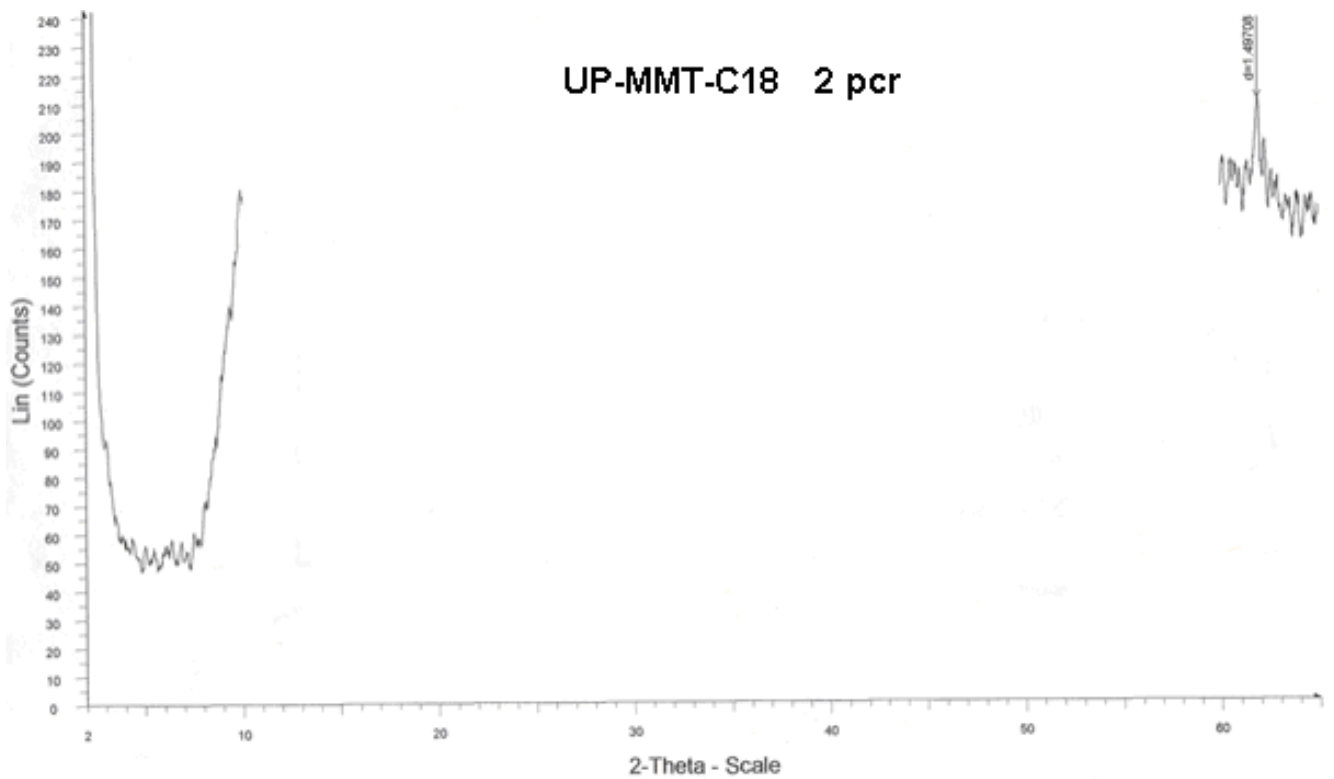


figura 25. Patrón de XRD donde se muestra la desaparición de la señal del plano (001) lo que se interpreta como exfoliación.

5.4 Índice Límite de Oxígeno de las probetas UP-MMT-Cn

Se obtuvieron los nanocompuestos y se vertieron en los moldes de acuerdo con la norma ASTM-D2863 aproximadamente 4g/probeta de acuerdo al experimento dos.

Observaciones de las probetas obtenidas:

Las probetas de la resina poliéster insaturada (UP) virgen son translúcidas y rígidas.

Las probetas de UP-MMT a 1 y 2 pcr son translúcidas, mientras que a 3,4 y 5 pcr son opacas.

En general las probetas de UP-C10, UP-C12 y UP-C14 son muy semejantes tienen un color verde y son muy flexibles a simple vista, además de que se encuentran un poco pegajosas como si no hubiera terminado de polimerizar.

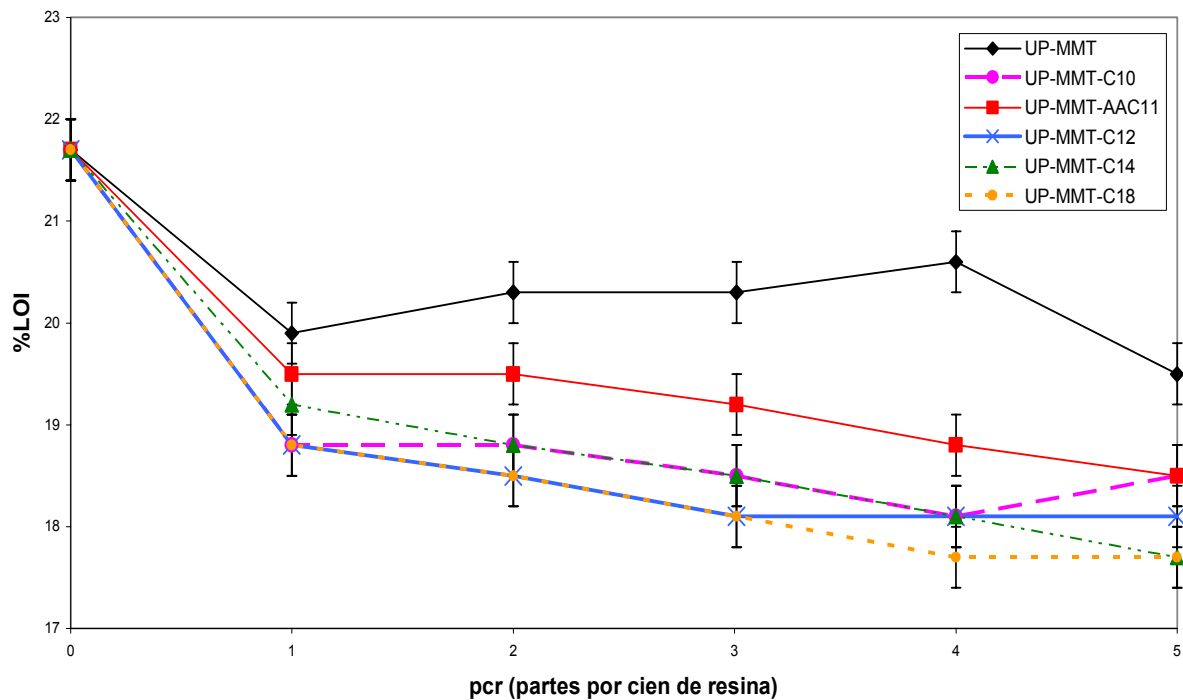
La UP-C18 es color amarillo y muy translúcida la UP-AAC11 es de un amarillo más oscuro y un poco más opaca que la UP-C18, ambas son flexibles pero no tanto como las muestras UP-MMT-C10, UP-MMT-C12 y UP-MMT-C14.

Al quemar las probetas se observa desprendimiento de un poco de humo negro con formación de capa de carbono, ninguna probeta presenta goteo. Se observa una llama mayor para la UP virgen al quemarse que las que tienen organoarcillas o arcilla sódica, la llama es menor aproximadamente 1cm.

Los resultados obtenidos al determinar el LOI con las probetas de resina poliéster insaturada se muestran en la tabla 8 y gráfica 1 en donde se puede observar que los valores de LOI para esta resina varía en el intervalo de 17.7 a 21.7%.

pcr	UP-MMT	UP-C10	UP-AAC11	UP-C12	UP-C14	UP-C18
0	21.7	21.7	21.7	21.7	21.7	21.7
1	19.9	18.8	19.5	18.8	19.2	18.8
2	20.3	18.8	19.5	18.5	18.8	18.5
3	20.3	18.5	19.2	18.1	18.5	18.1
4	20.6	18.1	18.8	18.1	18.1	17.7
5	19.5	18.5	18.5	18.1	17.7	17.7

LOI vs Concentración



Gráfica 1

El LOI de la resina UP es de 21.7, este valor indica que el material es combustible normal. Al agregar arcilla baja rápidamente el LOI lo que indica que el material se quema con menor cantidad de oxígeno. Se puede apreciar que hay una caída brusca en el % LOI al agregar 1pcr de cualquier tipo de arcilla a la resina y a partir de esta concentración los cambios de LOI son graduales pero pequeños al aumentar la concentración de organoarcillas.

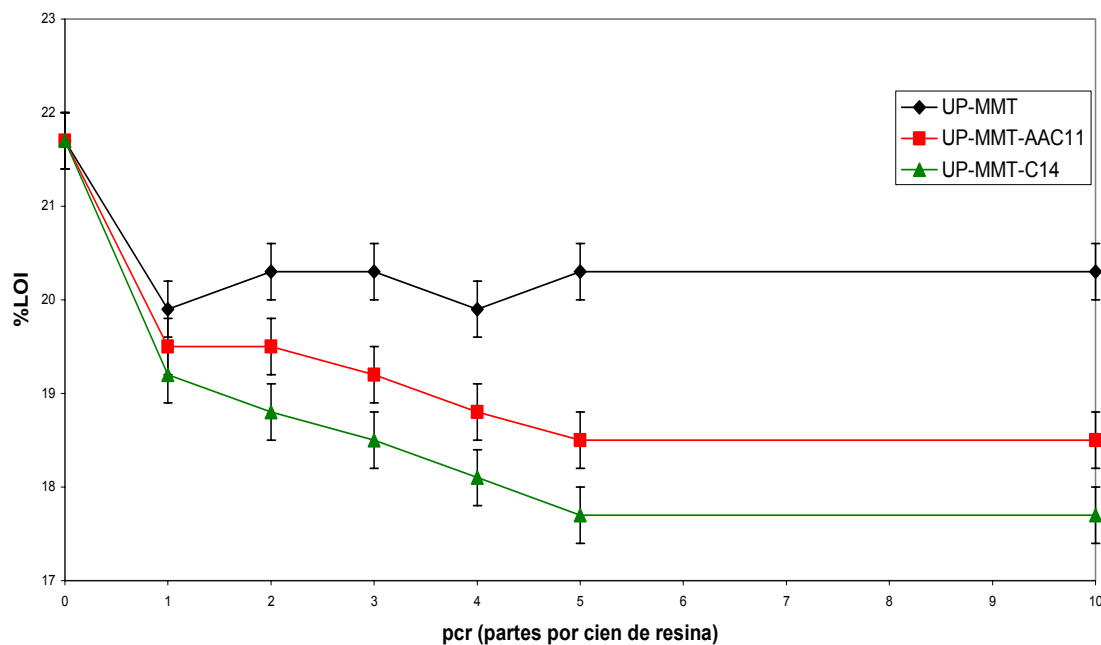
Al agregar arcilla sódica la caída en LOI es menor que con las organoarcillas. La resina que contiene MMT-C18 fue la que tiene los valores de % LOI más bajos. El UP-C14 tiene un comportamiento más proporcional que las demás organoarcillas.

Se repitió el experimento para las probetas UP-MMT de 1 a 5 pcr y una de 10 pcr para corroborar si el material requiere de menos oxígeno para quemarse con la adición de la arcillas. Se determinó el LOI para UP-MMT-AAC11 y UP-MMT-C14 a 10 pcr. Para observar si con un incremento mayor en la arcilla el material presenta mejores propiedades de retardancia al fuego. Se escogió a la arcilla MMT-C14 porque de las aminas fue la que tuvo un mejor comportamiento en la variación del LOI como función de la concentración.

En la tabla 9 y gráfica 2 se muestran los resultados que se obtuvieron

pcr	UP-MMT	UP-AAC11	UP-C14
0	21.7	21.7	21.7
1	19.9	19.5	19.2
2	20.3	19.5	18.8
3	20.3	19.2	18.5
4	19.9	18.8	18.1
5	20.3	18.5	17.7
10	20.3	18.5	17.7

LOI vs Concentración



Gráfica 2

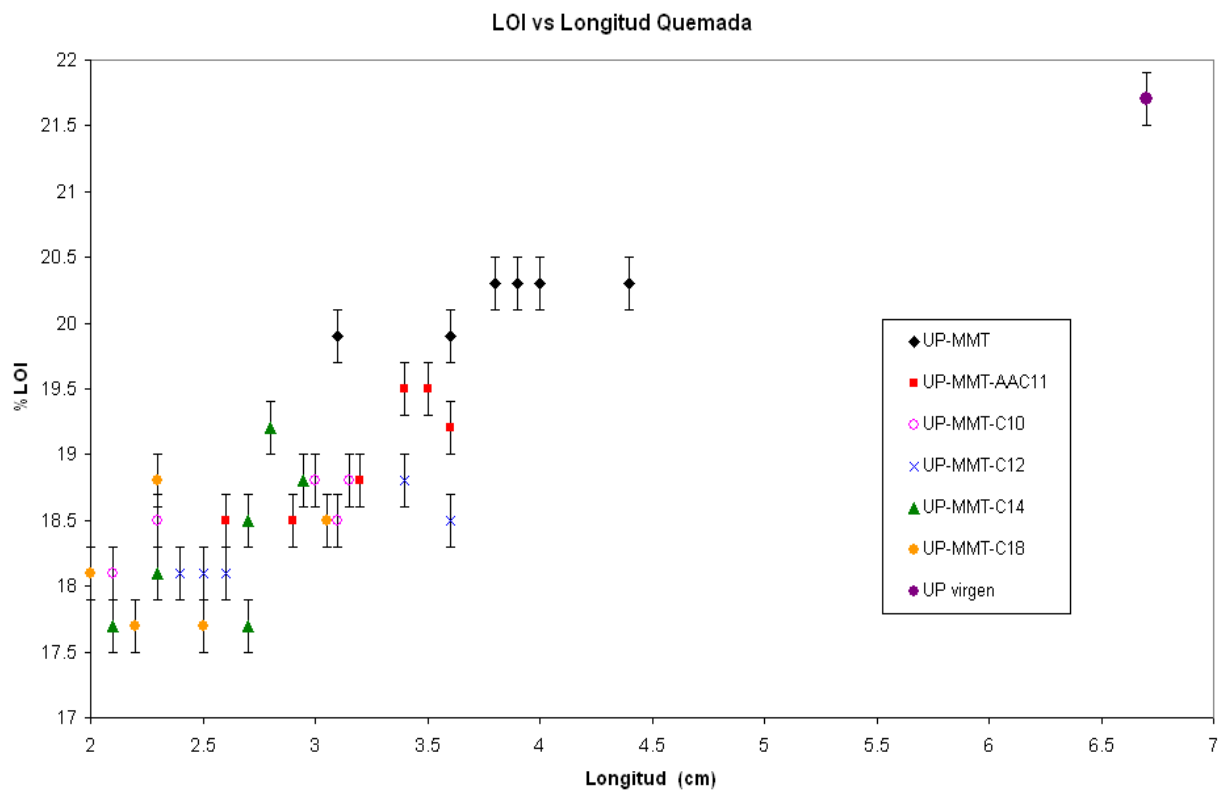
Al observar los resultados obtenidos se puede apreciar que a pesar de incrementar la concentración de las arcillas ya no existe variación en el % LOI entre 5pcr y 10 pcr pues se obtienen los mismos valores en cada muestra. Se puede decir que el primer experimento realizado es muy semejante a este, por lo cual el comportamiento de las probetas es que al agregar organoarcillas disminuye el % LOI.

En cuanto a la UP-MMT se puede apreciar que el valor de LOI varía de 19.9 a 20.3.

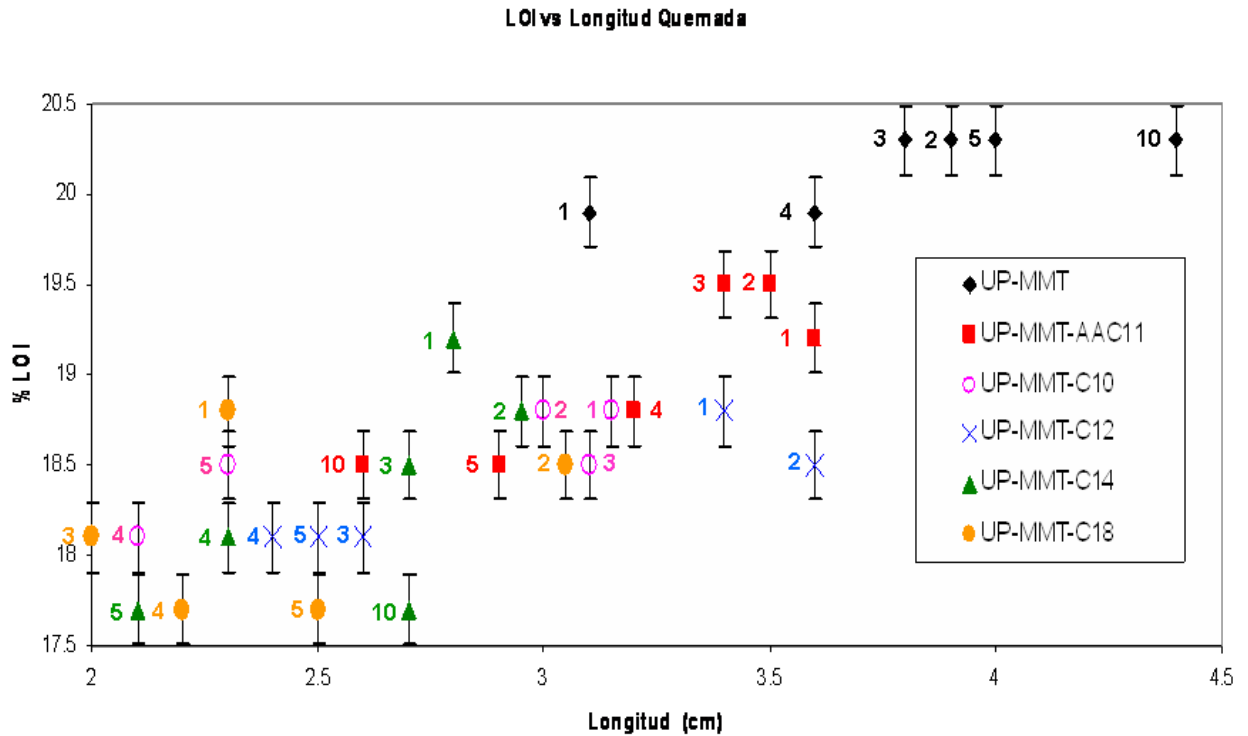
Otra observación importante es la lentitud de quemado. La siguiente tabla corresponde a longitud en cm consumida por el fuego de las muestras que tardan en quemarse 3 minutos y su correspondiente LOI a las 5 concentraciones. La gráfica 3 corresponde a los resultados reportados en las tablas 10 y 11. La gráfica 4 muestra los valores de las concentraciones de las organoarcillas y la arcilla sódica en partes por cien de resina (pcr).

Tabla 10						
	UP-MMT		UP-MMT-AAC11		UP-MMT-C10	
pcr	LOI	l quemada	LOI	l quemada	LOI	l quemada
0	21.7	6.7	21.7	6.7	21.7	6.7
1	19.9	3.1	19.5	3.4	18.8	3.15
2	20.3	3.9	19.5	3.5	18.8	3
3	20.3	3.8	19.2	3.6	18.5	3.1
4	19.9	3.6	18.8	3.2	18.1	2.1
5	20.3	4	18.5	2.9	18.5	2.3
10	20.3	4.4	18.5	2.6		

Tabla 11						
	C12		C14		C18	
pcr	LOI	l quemada	LOI	l quemada	LOI	l quemada
0	21.7	6.7	21.7	6.7	21.7	6.7
1	18.8	3.4	19.2	2.8	18.8	2.3
2	18.5	3.6	18.8	2.95	18.5	3.05
3	18.1	2.6	18.5	2.7	18.1	2
4	18.1	2.4	18.1	2.3	17.7	2.2
5	18.1	2.5	17.7	2.1	17.7	2.5
10			17.7	2.7		



Gráfica 3



Gráfica 4 es un zoom de la anterior con valores de las concentraciones en partes por cien de resina (pcr)

En la gráfica 3 se aprecia que existe una diferencia considerable de longitud quemada entre el polímero UP virgen y el que contiene algún tipo de arcilla.

El quemado de la resina UP virgen fue muy rápido además de que presentó una flama mayor, esto sirve para concluir que existen propiedades de retardancia al fuego cuando están presentes las arcillas. Esto concuerda con los trabajos del cono calorimétrico que los nanocompuestos poliméricos que contienen arcillas tardan más tiempo en apagarse que los polímeros vírgenes y desprenden menos calor, mientras que el polímero virgen se quema rápido desprendiendo mucho calor y consumiéndose completamente.

Las probetas con mejores propiedades de retardancia al fuego son las que tienen arcilla sódica a 2pcr porque es la menor concentración con el % LOI más alto (20.3).

De las organoarcillas la mejor fue la UP-MMT-AAC11 a 2pcr porque es la concentración menor que tiene el %LOI más alto.

Tomar en cuenta el desprendimiento de calor es importante porque es uno de los factores importantes para que se propague el fuego, así como la cantidad de oxígeno y el goteo.

En México no se cuenta con el cono calorimétrico, herramienta auxiliar para determinar el calor liberado por área durante el tiempo de combustión.

Los valores de % LOI no fueron los esperados, pues fueron menores a la resina UP virgen. Es decir se requiere menor cantidad de oxígeno para que se queme el polímero. Una posible explicación en el caso de las probetas con organoarcillas sería que las organoarcillas proporcionan material orgánico de bajo peso molecular a la resina UP. Pero eso no concuerda en el caso de la arcilla sódica que no posee material orgánico que provoque que la UP se vuelva más combustible.

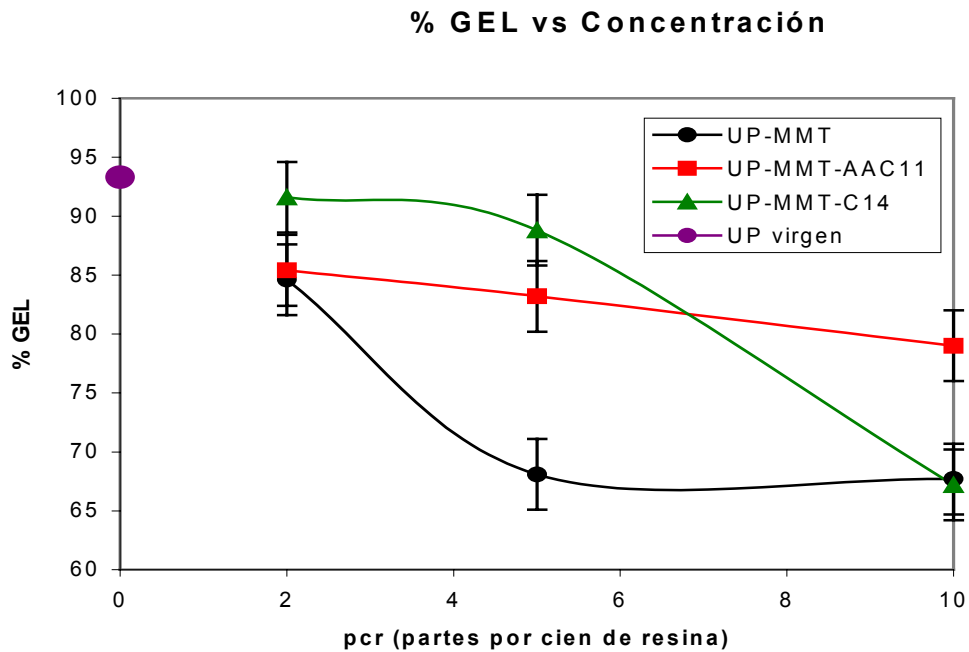
Otra explicación es que la arcilla inhiba la reacción de entrecruzamiento (al evitar la migración de los monómeros) provocando que existan oligómeros de la resina UP que funcionan como combustible disponible, ya que es más fácil quemar oligómeros que polímeros. La textura pegajosa de las muestras apoyan este razonamiento. Para comprobar esta hipótesis se realizó la determinación de porcentaje en gel que proporciona el porcentaje de entrecruzamiento del polímero es decir, la calidad del curado.

5.5 Determinación de % Gel

Se realizó este procedimiento para 3 muestras de UP, UP-MMT, UP-MMT-C14 y UP-MMT-AAC11, para las muestras que tienen arcilla se realizan a concentraciones de 2, 5 y 10 pcr.

Los resultados del % gel para determinar el grado de entrecruzamiento son los siguientes:

pcr	UP-MMT	UP-AAC11	UP-C14
0	93.3	93.3	93.3
2	84.6	85.4	91.6
5	68.1	83.2	88.8
10	67.7	79	67.2



Gráfica 5

Como puede observarse en la tabla 12 al aumentar la concentración de la arcilla disminuye el porcentaje gel, es decir el tolueno disolvió oligómeros al agregarlo a las muestras de resina UP, y como consecuencia disminuyó el peso de la muestra obteniendo valores menores de % gel, por lo tanto se demuestra que la hipótesis planteada inicialmente es correcta.

En los 3 tipos de muestras hubo disminución del % gel con aumento de concentración de la arcilla.

Este fenómeno coincide con Hsu y James Lee⁵ en el que explican que la adición de cargas puede afectar la etapa de macrogelación, en la que se lleva a cabo el fenómeno de entrecruzamiento. Conforme el proceso de polimerización progresa, más y más microgeles se forman y el sistema de resina alcanza el punto de gel, determinados tipos de carga estorban a los grupos de cadenas de polímeros llamados "clusters" que en una macrogelación común se ponen en contacto y favorecen el entrecruzamiento físico.

La arcilla MMT estorba a los clusters e impide que se pongan en contacto haciendo más lento la reacción de entrecruzamiento físico y dejando a los clusters como grupos de bajo peso molecular (oligómeros).

6. CONCLUSIONES

En la preparación de los nanocompuestos se comprobó mediante XRD que el mezclado con rodillos ayudó a tener una mejor dispersión de las arcillas y que sumergir las arcillas primero en el monómero de estireno y después en la resina UP ayuda a tener una mejor dispersión de éstas.

Se obtuvo la intercalación del polímero en la mayoría de los montmorilonatos de alquilamonio. Según XRD hay exfoliación de las organoarcillas MMT-C12 a 3pcr y MMT-C18 a 2pcr en la matriz polimérica de resina poliéster insaturada.

En la determinación de la retardancia de fuego mediante Índice Límite de Oxígeno se obtienen valores menores de LOI en las probetas que contienen organoarcillas UP-MMT-Cn, es decir, se necesita menor cantidad de oxígeno para que se mantengan 3 minutos ardiendo según la norma ASTM-D2863; mientras que las muestras que tienen la arcilla de sodio tienen un valor mayor y el polímero virgen tiene el LOI más alto. Todas las muestras convencionales e intercaladas se comportan con tendencia similar en LOI, las distintas modificaciones de la arcilla no reflejan diferencia en los valores de LOI.

Los componentes solubles de menor peso molecular se queman con más facilidad y se obtienen como consecuencia valores menores de LOI que el polímero virgen. También se observó que las muestras con organoarcillas quedaban pegajosas que es un indicador cualitativo de polimerización incompleta.

Para explicar que los valores obtenidos en LOI de las muestras UP-MMT-Cn fueran menores que el polímero virgen se propuso la hipótesis de que la arcilla está inhibiendo la reacción de entrecruzamiento (al evitar la migración de los monómeros) provocando que existan oligómeros de la resina UP que funcionan como combustible disponible, ya que es más fácil quemar oligómeros que polímeros. Para comprobar esta hipótesis se determinó el porcentaje en gel que

proporciona el grado de entrecruzamiento del polímero. Se demostró que la adición de la arcilla de sodio y las organoarcillas produce mayor porcentaje soluble de la resina UP. Lo que es indicador que hubo menor entrecruzamiento.

En la gráfica de %LOI contra longitud quemada se observa que todas las probetas que tienen arcilla se consumen poco y que las probetas con mejores propiedades de retardancia al fuego son las que tienen arcilla sódica a 2pcr porque es la menor concentración con el %LOI más alto (20.3) y se reduce considerablemente la velocidad de quemado respecto al polímero virgen.

El material por si mismo no presenta goteo ya que la resina UP es un polímero termofijo que no funde y de esta forma se puede evitar la propagación de fuego por goteo. Otro indicador cualitativo de que la adición de arcillas es positiva es la observación de que el material arde con flamas más pequeñas cuando contiene arcillas y además se consume menos material en el mismo tiempo. La interpretación de este efecto es que aunque se requiera menos oxígeno para conservar la flama más tiempo, al ser pequeña permite que se tengan más posibilidades de escapar del incendio pues tarda más tiempo en quemarse con baja emisión de energía calorífica.

El uso de nanocompuestos tiene la ventaja de usar bajas cantidades de material nanométrico (menores a 5pcr) para mejorar la retardancia al fuego en comparación con otras cargas retardantes de fuego como la alúmina que necesita cantidades de alrededor de 40 pcr para mostrar propiedades de retardancia al fuego. Por otro parte, las arcillas son no tóxicas y aventajan a aditivos retardantes de fuego como el Sb_2O_3 y los halogenados.

Para el siguiente paso del proyecto se considera el uso de una técnica como el cono calorimétrico ya que resultaría útil poder proporcionar información adicional cuantitativa sobre propiedades de retardancia al fuego que complementan la información obtenida en LOI, por ejemplo el grado de calor liberado y gases durante la combustión.

7. REFERENCIAS

1. F Gao, Clay polymer composites: the story, materials today, 2004, pp 50-55.
2. SS [Ivanchev](#), AN [Ozerin](#), Nanoestructuras en sistemas poliméricos, Polymer Science Series, 2006, pp 213-225.
3. J Areizaga, Polímeros, España, 2002, pp 11-32, Ed Síntesis.
4. <http://museo.cannon.com/museo/spagnolo/splasti.htm>
5. T L Richardson, E Lokensgard, Unsaturated Polyesters, Industrial Plastics, 1996, pp 500-504.
6. C P Hsu, L J Lee, Free-Radical Crosslinking Copolymerization of Styrene/Unsaturated Polyester Resins, Polymer, 1993, pp 4496-4500.
7. M G Lu, M J Shim, S W Kim, Curing behavior of an unsaturated polyester system analyzed by Avrami equation, Corea del Sur, 2000, pp 37-38.
8. M B González, Paramentos. Nuevos revestimientos, España, 2002, pp 109-121, Ed Santillana
9. <http://oldstones-maresme.com/html/coro/print.htm>
10. P M Ajayan, Handbook of Nanostructures Materials and Nanotechnology, 2000, pp 375-403
11. F Dietsche, R Thomann, Y Thomann, Journal of Applied Polymer Science, 2000, pp 396-405
12. A Okada, M Kawasumi, A Usuki, Y Kojima, T Kurauchi, O Kamgaito, Mater. Res. Soc. Proc., 1990, pp 171-175
13. R A Vaia, K D. Jandt, E J Kramer, E P Giannelis, Macromolecules, 1995, pp 8080 -8085
14. T Agag, T Koga, T Takeichi, polymer, 2001, pp 3399 -3405
15. X Fu, S Qutubuddin, Polymer, 2001, pp 807-818
16. D C Lee, L W Jang, J. Appl. Polym. Sci., 1998, pp 68-73.
17. X Kornmann, L A Berglund, J Sterte, E P Giannelis, Polymer Engineering. Science, 1998, pp 1351-1358
18. SD Burnside, EP Giannelis, Journal of Polymer Science, 2000, pp 1595-1604
19. I Hatsuo, S Campbell, J Blackwell, Chemistry of Materials, 2000, pp 1260-1270
20. PC Le Baron, Z Wang, TJ Pinnavaia, Applied Clay Science, 1999, pp 11-29
21. Y Shih, Y Wang, R Jeng, K Wei, Expandable graphite systems for phosphorus-containing unsaturated polyesters. Enhanced thermal properties and flame retardancy, Polymer Degradation and Stability, 2004, pp 339-348.
22. Norma Oficial Mexicana NOM-018-STPS-2000 Sistema para la Identificación y Comunicación de Peligros y Riesgos por Sustancias Químicas Peligrosas en los Centros de Trabajo.
23. S Hörold, Phosphorus flame retardants in thermoset resins, Polymer Degradation and Stability, 1999, pp 427-431.
24. A D La Rosa, A Recca, J T Carter, P T McGrail, An oxygen index evaluation of flammability on modified epoxy/unsaturated poliéster systems, Polymer, 1999, pp 4093-4098.

25. H N Dhakal, Z Y Zhang, M O W Richardson, Nanoindentation behaviour of layered silicate reinforced unsaturated polyester nanocomposites, *Polymer Testing*, 2006, pp 846–852
26. P J Schubel, M S Johnson, N A Warrior, C D Rudd, Characterisation of thermoset laminates for cosmetic automotive applications, Shrinkage control via nanoscale reinforcement, *Composites*, 2006, pp 1757–1772
27. S Nazaré, B K Kandola, A R Horrocks, Flame-retardant unsaturated polyester resin incorporating nanoclays, *Polymer for Advanced Technologies*, 2006, pp 294-303
28. Pinnavaia, Bell “Polymer clay nanocomposites Cap 10 Polymer-Layered Nanocomposites Conventional Flame Retardants por J.W. Gilman y Kashiwagi,98,130 (2000)
29. E Besoain, *Mineralogía de Arcillas de Suelos*, Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. San José, Costa Rica. 1985, pp12-56
30. R Walz, H Clariant, División de pigmentos y aditivos, Estabilidad mecánica y protección efectiva. Protección ignífuga moderna para materiales compuestos, *Plásticos Universales*, 2004, pp 140-141.
31. Norma Oficial Mexicana NOM-018-STPS-2000 Sistema para la Identificación y Comunicación de Peligros y Riesgos por Sustancias Químicas Peligrosas en los Centros de Trabajo.
32. J W Gilman, T Kashiwagi, Polymer-Layered Silicate Nanocomposites whit Conventional Flame Retardants, Inglaterra, 2000, pp 193-205.
33. A B Morgan, J F Gilman, *J. Appl. Polym. Sci.* , 2003, pp1327-1333.
34. D F Eckel, M P Balogh, P D Fasulo, W R Rodgers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, pp 1110-1116
35. F Duarte, U Preckwinkel, *Difracción de Rayos X por Polvos*, Sociedad Mexicana de Cristalografía, 2001, pp 20-25
36. GJ Reyes, J Yacamán, *Microscopía Electrónica: Una Visión del Microcosmos*, Fondo de Cultura Económica, México (1995)
37. S J Ainsworth, *Plastics Additives*, Chemical Engineering, 1992, pp 34-54.
38. R Raymond Hisdersinn, *FIRE and polymers hazards identification and prevention*, cap 7, American Chemical Society, 1990, pp 87-96.
39. *Anual book of ASTM standards, Plastics*, 1997, pp 155-165.
40. M Bikales, O Menges, *Enciclopedia of Polymers Science and Engineering*, John Wilwy and Sons, vol 7, pp 70-205
41. M Zanetti, S Lomankin, G Camino, *Macromol Mater*, 2000 pp1-9